

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

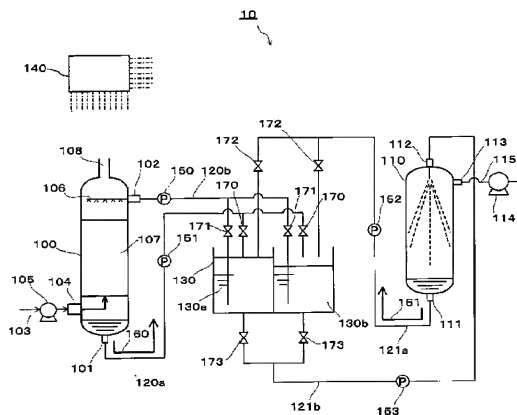
(10) 国際公開番号
WO 2005/072851 A1

- (51) 国際特許分類: B01D 53/62, C01B 31/20 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001229 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森山 英重
(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 28 日 (28.01.2005) (MORIYAMA, Hideshige) [JP/JP]; 〒1058001 東京都
(25) 国際出願の言語: 日本語 港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部
(26) 国際公開の言語: 日本語 内 Tokyo (JP). 松永 健太郎 (MATSUNAGA, Kentaro)
(30) 優先権データ: [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号
特願2004-023547 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 山下 勝也
特願2004-216800 2004 年 7 月 26 日 (26.07.2004) JP (YAMASHITA, Katsuya) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部
(74) 代理人: 須山 佐一 (SUYAMA, Saichi); 〒1010046 東京 都千代田区神田多町 2 丁目 1 番地 神田東山ビル
Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: SYSTEM AND METHOD FOR RECOVERING CARBON DIOXIDE IN EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排ガス中の二酸化炭素の回収システムおよび回収方法



(57) Abstract: A system for recovering carbon dioxide in an exhaust gas, which comprises, separately and independently, a first path for circulating an alkaline solution wherein an alkaline solution being discharged from an alkaline solution discharge port (101) of an absorbing tower (100) is circulated to an alkaline solution introduction port (102), to absorb carbon dioxide and the like, and a second path for circulating an alkaline solution wherein a regenerated alkaline solution being discharged from a regenerated alkaline solution discharge port (111) of a regenerating tower (110) is circulated to an alkaline solution spray port (112), to release carbon dioxide and regenerate the alkaline solution. The above system allows the independent adjustment of flow rates and the like of the alkaline solutions flowing in respective paths.

(57) 要約: 吸収塔 100 のアルカリ溶液排出口 101 から排出されるアルカリ溶液をアルカリ溶液導入口 102 に還流させ、二酸化炭素などを吸収するアルカリ溶液還流経路と、再生塔 110 の再生アルカリ溶液排出口 111 から排出される再生されたアルカリ溶液をアルカリ溶液噴出口 112 に還流させ、二酸化炭素を放出させてアルカリ溶液を再生するアルカリ溶液還流経路とを別個に独立して設

[続葉有]



WO 2005/072851 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

排ガス中の二酸化炭素の回収システムおよび回収方法

技術分野

- [0001] 本発明は、火力発電所、都市ごみ焼却場、天然ガス採掘場などから排出される二酸化炭素を回収するシステムに係り、特に、アルカリ溶液によって二酸化炭素を回収することができる排ガス中の二酸化炭素の回収システムおよび回収方法に関する。

背景技術

- [0002] 近年、化石燃料の燃焼生成物である二酸化炭素の温室効果による地球温暖化の問題が大きくなっている。気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書において、我が国の温室効果ガス排出削減の目標は、1990年の比率マイナス6%を2008～2012年の間に達成することである。
- [0003] このような背景の中、火力発電所、都市ごみ焼却場、天然ガス採掘場などから排出される二酸化炭素の吸収液として、例えば、アルカリ物質である炭酸カリウムの水溶液を用いることにより、二酸化炭素を回収するシステムが、例えば、特開平4-346816号公報などで開示されている。また、例えば、アルカリ物質であるアミン化合物の水溶液を用いることにより、二酸化炭素を回収するシステムが、例えば、特開2002-126439号公報などで開示されている。(特許文献1参照)(特許文献2参照)
- [0004] ここで、図5は、アルカリ溶液として炭酸カリウム水溶液を用い、二酸化炭素を回収する従来の二酸化炭素回収システム300の概要を示している。
- [0005] 図5に示された従来の二酸化炭素回収システム300では、化石燃料を燃焼して排出された排ガス301は、ガスブロワ302によって吸収塔303に導かれる。吸収塔303の上部には、温度が55℃程度のアルカリ溶液304が供給され、この供給されたアルカリ溶液304は、導入された排ガス301と接触して、排ガス301中の二酸化炭素を吸収する。一方、アルカリ溶液304に二酸化炭素を吸収された残りの排ガス301は、吸収塔303の上部から大気へ放出される。
- [0006] 二酸化炭素を吸収したアルカリ溶液304は、吸収塔303の下部から拔出しポンプ305によって熱交換器306に導かれ、更に再生塔307に導かれる。

- [0007] 再生塔307に導かれたアルカリ溶液304は、加熱器308のスチーム309によって100℃程度の温度に加熱されて、攪乱される。そして、二酸化炭素がアルカリ溶液304から放散され、再び二酸化炭素を吸収できるアルカリ溶液304に再生される。再生されたアルカリ溶液304は、循環ポンプ310により、熱交換器306およびクーラ311を介して吸収塔303の上部へ戻される。一方、アルカリ溶液304から放散された二酸化炭素は、クーラ312を介して分離器313に導かれ、分離器313によって水分が取り除かれた後に回収される。
- [0008] このように構成された従来の二酸化炭素回収システム300では、吸収塔303と再生塔307の間にアルカリ溶液304の循環ラインが設けられ、再生塔307において発電用ボイラのスチーム309を用いて、アルカリ溶液304を瞬時に100℃程度の温度まで加熱して再生し、再生したアルカリ溶液304を瞬時に55℃程度の温度まで冷却して吸収塔303に戻っていた。
- [0009] 上述した従来の二酸化炭素回収システムにおいては、再生塔307において、膨大な流量のアルカリ溶液304を瞬時に所定温度まで加熱するために、発電用ボイラのスチーム309からの熱量を多量に使用するので、システムとしての熱効率の向上が図れないという問題があった。
- [0010] さらに、従来の二酸化炭素回収システムにおいては、吸収塔303と再生塔307とは、1系統の循環ラインを介して接続されているため、吸収塔303と再生塔307とに循環されるアルカリ溶液304を基本的に異なる速度で循環させることができなかった。このため、二酸化炭素の吸収工程で必要とする膨大な流量のアルカリ溶液304を再生工程で少ない流量に絞ることができなかった。
- [0011] また、この吸収塔303と再生塔307とが1系統の循環ラインを介して接続された回収するシステムでは、特に、アミン化合物の水溶液を用いる場合において、吸収塔303におけるアルカリ溶液304の温度を50℃程度に設定し、再生塔307におけるアルカリ溶液304の温度を120℃程度に設定しなければならなかった。そのため、吸収塔303と再生塔307との間に熱交換器を設置し、アルカリ溶液304の煩雑な温度調整をしなければならなかった。

特許文献2:特開2002-126439号公報

発明の開示

- [0012] 本発明は、発電用ボイラのスチームを多量に使用することなく、アルカリ溶液を再生でき、吸収装置と再生装置とにアルカリ溶液をそれぞれ個々に独立した還流ラインで循環可能な排ガス中の二酸化炭素の回収システムおよび回収方法を提供すること目的とする。
- [0013] 本発明の排ガス中の二酸化炭素の回収システムは、排ガス導入口、アルカリ溶液導入口、残り排ガス排出口およびアルカリ溶液排出口を備え、前記排ガス導入口から導入された排ガスと前記アルカリ溶液導入口から導入されたアルカリ溶液とを気液接触させて前記アルカリ溶液に前記排ガス中の二酸化炭素を吸収させる吸収装置と、アルカリ溶液噴出口、再生アルカリ溶液排出口および二酸化炭素取出口を備え、前記二酸化炭素を吸収したアルカリ溶液から二酸化炭素を放出させて前記アルカリ溶液を再生する再生装置と、前記吸収装置のアルカリ溶液排出口から排出されるアルカリ溶液を前記アルカリ溶液導入口に還流させる第1のアルカリ溶液還流ラインと、前記再生装置の再生アルカリ溶液排出口から排出される再生されたアルカリ溶液を前記アルカリ溶液噴出口に還流させる第2のアルカリ溶液還流ラインと、アルカリ溶液の還流ラインを切り替えることで、前記第1のアルカリ溶液還流ラインおよび前記第2のアルカリ溶液還流ラインのいずれかに介在可能な複数の分割槽から構成される貯留槽とを具備することを特徴とする。
- [0014] この排ガス中の二酸化炭素の回収システムによれば、吸収装置のアルカリ溶液排出口から排出されるアルカリ溶液をアルカリ溶液導入口に還流させ、二酸化炭素を吸収する第1のアルカリ溶液還流ラインと、再生装置の再生アルカリ溶液排出口から排出される再生されたアルカリ溶液をアルカリ溶液噴出口に還流させ、二酸化炭素を放出させてアルカリ溶液を再生する第2のアルカリ溶液還流ラインとを別個に独立して設けることができる。これによって、それぞれのアルカリ溶液還流ラインを流れるアルカリ溶液の流量を個々に設定することができ、二酸化炭素の吸収動作やアルカリ溶液の再生動作のそれぞれに適したアルカリ溶液の還流流量などの設定をすることができる。また、排ガス中の二酸化炭素の回収システムでは、アルカリ溶液を再生装

置で瞬時に加熱する必要がなく、大きな加熱装置や多くの熱量を必要としない。これによって、システムとしての熱効率を向上させることができる。

[0015] 本発明の排ガス中の二酸化炭素の回収方法は、吸収装置のアルカリ溶液排出口から排出される第1のアルカリ溶液を、貯留槽を構成する複数の分割槽のうちの第1の分割槽を介して前記吸収装置のアルカリ溶液導入口に還流させ、排ガスと前記第1のアルカリ溶液とを気液接触させて、前記第1のアルカリ溶液に前記排ガス中の二酸化炭素を繰り返し吸収させる第1の吸収工程と、前記第1のアルカリ溶液の還流ラインを切り替え、前記第1の吸収工程において二酸化炭素を吸収した第1のアルカリ溶液を、再生装置のアルカリ溶液噴出口に導き、前記再生装置の再生アルカリ溶液排出口から排出される第1のアルカリ溶液を、前記第1の分割槽を介して前記アルカリ溶液噴出口に還流させ、二酸化炭素を前記再生装置内に繰り返し放出させて、前記第1のアルカリ溶液の二酸化炭素の吸収能力を再生させる第1の再生工程とを具備することを特徴とする。

[0016] この排ガス中の二酸化炭素の回収方法によれば、二酸化炭素を吸収する第1のアルカリ溶液の還流ラインと、二酸化炭素を放出させて第1のアルカリ溶液を再生するアルカリ溶液の還流ラインとを別個に独立して設け、還流ラインの切り替えにより、それぞれの還流ラインに選択的に第1のアルカリ溶液を還流させることができる。また、それぞれの還流ラインを流れる第1のアルカリ溶液の流量を個々に設定することができ、二酸化炭素の吸収動作やアルカリ溶液の再生動作のそれぞれに適した第1のアルカリ溶液の還流流量などの設定をすることができる。また、排ガス中の二酸化炭素の回収システムでは、アルカリ溶液を再生装置で瞬時に加熱する必要がなく、大きな加熱装置や多くの熱量を必要としない。これによって、システムとしての熱効率を向上させることができる。

[0017] なお、この排ガス中の二酸化炭素の回収方法において、前記第1の再生工程を施しているときに、前記貯留槽の第2の分割槽に貯留された第2のアルカリ溶液を、前記吸収装置のアルカリ溶液導入口に導き、前記吸収装置のアルカリ溶液排出口から排出される第2のアルカリ溶液を、前記第2の分割槽を介して前記アルカリ溶液導入口に還流させ、排ガスと前記第2のアルカリ溶液とを気液接触させて、前記第2のア

ルカリ溶液に前記排ガス中の二酸化炭素を繰り返し吸収させる第2の吸収工程をさらに具備してもよい。

[0018] また、本発明の排ガス中の二酸化炭素の回収システムは、排ガス導入口、アルカリ溶液導入口、残り排ガス排出口およびアルカリ溶液排出口を備え、導入された排ガスとアルカリ溶液とを気液接触させて該アルカリ溶液に該排ガス中の二酸化炭素を吸収させ、反応生成物である不溶性化合物を生成する二酸化炭素吸収塔と、前記二酸化炭素吸収塔のアルカリ溶液排出口から排出されるアルカリ溶液を前記アルカリ溶液導入口に還流させるアルカリ溶液還流ラインと、前記アルカリ溶液還流ライン内に介挿され、または前記アルカリ溶液還流ラインから分岐する配管で接続され、前記アルカリ溶液に含まれる不溶性化合物を捕集する捕集槽とを具備することを特徴とする。

[0019] この排ガス中の二酸化炭素の回収システムによれば、二酸化炭素吸収塔内においてアルカリ溶液に排ガス中の二酸化炭素が吸収されて生成された反応生成物である不溶性化合物は、アルカリ溶液とともにアルカリ溶液還流ラインを流れ捕集槽に達する。不溶性化合物は、比重がアルカリ溶液よりも大きいため、不溶性化合物は捕集槽の下部に沈殿し、捕集槽においてその沈殿した不溶性化合物を捕集することができる。また、不溶性化合物の生成に寄与しなかった捕集槽の特に上部にあるアルカリ溶液は、再度、アルカリ溶液還流ラインによりアルカリ溶液導入口に還流することができる。

[0020] なお、この排ガス中の二酸化炭素の回収システムにおいて、前記不溶性化合物が供給され、前記不溶性化合物を加熱して二酸化炭素を放出させ、前記不溶性化合物から前記アルカリ溶液を構成するアルカリ物質を再生させる再生塔をさらに具備してもよい。

[0021] 本発明の排ガス中の二酸化炭素の回収方法は、排ガスとアルカリ溶液と気液接触させて、前記アルカリ溶液に前記排ガス中の二酸化炭素を吸収させ、反応生成物である不溶性化合物を生成する吸収工程と、前記アルカリ溶液を排ガスに繰り返し気液接触させる循環工程と、前記アルカリ溶液に含まれる不溶性化合物を捕集する捕集工程とを具備することを特徴とする。

[0022] この排ガス中の二酸化炭素の回収方法によれば、吸収工程においてアルカリ溶液に排ガス中の二酸化炭素が吸収されて生成された反応生成物である不溶性化合物は、捕集工程において比重がアルカリ溶液よりも大きいため、不溶性化合物は捕集槽の下部に沈殿する。これによって、捕集工程においてその沈殿した不溶性化合物を捕集することができる。また、不溶性化合物の生成に寄与しなかったアルカリ溶液は、再度、循環工程によって排ガスに気液接触させることができる。

[0023] なお、この排ガス中の二酸化炭素の回収方法において、前記捕集工程において捕集された不溶性化合物を加熱して二酸化炭素を放出させ、前記不溶性化合物から前記アルカリ溶液を構成するアルカリ物質を再生させる再生工程をさらに具備してもよい。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の第1の実施の形態の二酸化炭素回収システムを示す概要図である。

[図2]本発明の第4の実施の形態の二酸化炭素回収システムを示す概要図である。

[図3]本発明の第5の実施の形態の二酸化炭素回収システムを示す概要図である。

[図4]アルカリ溶液による二酸化炭素回収率を測定した結果を示す図である。

[図5]従来の二酸化炭素回収システムを示す概要図である。

発明を実施するための最良の形態

[0025] 以下、本発明の一実施の形態について図面を参照して説明する。

[0026] (第1の実施の形態)

図1は、本発明の第1の実施の形態の二酸化炭素回収システム10の概要を示したものである。

[0027] この二酸化炭素回収システム10は、導入された排ガスとアルカリ溶液を気液接触させる吸収塔100と、二酸化炭素を吸収したアルカリ溶液から二酸化炭素を放出させてアルカリ溶液を再生する再生塔110と、吸収塔100のアルカリ溶液排出口101から排出されるアルカリ溶液をアルカリ溶液導入口102に還流させるアルカリ溶液還流ライン120a、120bと、再生塔110の再生アルカリ溶液排出口111から排出される再生されたアルカリ溶液をアルカリ溶液噴出口112に還流させるアルカリ溶液還流ライン121a、121bと、アルカリ溶液還流ライン120a、120bまたはアルカリ溶液還流ライン1

21a、121bに介在する複数の分割槽130a、130bから構成される貯留槽130と、ポンプ、バルブ、各機器などを制御する制御部140とから主に構成されている。

[0028] なお、図1において、制御部140は、後述する各ポンプ、各バルブ、測定機器、各構成機器などと電氣的に接続されているが、図の明記のため接続線の記載は省略する。

[0029] まず、吸収塔100のアルカリ溶液排出口101から排出されるアルカリ溶液160をアルカリ溶液導入口102に還流させるアルカリ溶液還流経路について説明する。

[0030] 吸収塔100の下部には、火力発電所や都市ごみ焼却場などから排出された二酸化炭素を含む排ガス103を吸収塔100内に導くための排ガス導入口104が設けられている。また、この排ガス導入口104には、吸収塔100内に排ガス103を送気するためのガスブロウ105が連結されている。また、吸収塔100の上部には、貯留槽130から送液ポンプ150によって供給されるアルカリ溶液160を導入するアルカリ溶液導入口102が設けられている。このアルカリ溶液導入口102には、アルカリ溶液160を噴出するアルカリ溶液噴出部106が設けられている。さらに、吸収塔100の内部には、このアルカリ溶液噴出部106から噴出されたアルカリ溶液160と吸収塔100に導入された排ガス103とを主として気液接触させる充填材107が設置されている。また、吸収塔100の上端部には、充填材107を通過することで、二酸化炭素が吸収された排ガス103を大気中に排気するための排気口108が設けられている。

[0031] さらに、吸収塔100の底部には、二酸化炭素を吸収したアルカリ溶液160を排出するためのアルカリ溶液排出口101が設けられている。このアルカリ溶液排出口101は、導出ポンプ151が備えられたアルカリ溶液還流ライン120aの一端と接続されている。アルカリ溶液還流ライン120aの他端は、分割された各分割槽130a、130bに対応して分岐し、各分岐したアルカリ溶液還流ライン120aの他端側には、それぞれバルブ170が備えられている。

[0032] さらに、各分割槽130a、130bには、それぞれにバルブ171を備え、各分割槽130a、130bに対応して一端側が分岐されたアルカリ溶液還流ライン120bが設置されている。この分岐されたアルカリ溶液還流ライン120bの一端は、各分割槽130a、130bに貯留されたアルカリ溶液中の比較的下部の位置に浸されている。また、アルカリ

溶液還流ライン120bの他端は、吸収塔100のアルカリ溶液導入口102に接続されている。また、アルカリ溶液還流ライン120bには、アルカリ溶液160を吸収塔100に圧送する送液ポンプ150が備えられている。

[0033] ここで、例えば、分割槽130aに対応するバルブ170、バルブ171を開き、分割槽130bに対応するバルブ170、バルブ171を閉じることで、吸収塔100、アルカリ溶液還流ライン120a、分割槽130a、アルカリ溶液還流ライン120b、吸収塔100の順にアルカリ溶液160を循環させるアルカリ溶液還流経路が形成される。

[0034] なお、送液ポンプ150、導出ポンプ151、各バルブ170、171は、制御部140からの信号に基づいて作動し、アルカリ溶液還流経路に流れるアルカリ溶液160の流量などを調整している。

[0035] また、アルカリ溶液噴出部106から噴出されるアルカリ溶液160は、均一に噴出されることが好ましく、例えば、アルカリ溶液噴出部106に、所定の噴霧粒径および噴霧パターンが得られる噴霧ノズルなどを用いてもよい。なお、アルカリ溶液導入口102の構成によって、吸収塔100内にアルカリ溶液160をほぼ均一に分散させることができる場合には、アルカリ溶液噴出部106を設けなくてもよい。

[0036] 充填材107は、例えば、多孔構造、ハニカム構造などを有するもので構成され、充填材107を通過するアルカリ溶液160を攪乱する作用を有するものであればよい。また、充填材107は、吸収塔100内に多段に設置されてもよい。この充填材107を多段に設置した場合、例えば、各段に対応してアルカリ溶液160を噴出するアルカリ溶液噴出部106を設けてもよい。なお、吸収塔100内において、排ガス103とアルカリ溶液160との気液接触を効率よく行えるならば、充填材107を設置せずに、吸収塔100を構成することも可能である。

[0037] 次に、再生塔110の再生アルカリ溶液排出口111から排出される再生されたアルカリ溶液をアルカリ溶液噴出口112に還流させるアルカリ溶液還流経路について説明する。

[0038] 上記した貯留槽130の各分割槽130a、130bには、さらに、それぞれにバルブ172を備え、各分割槽130a、130bに対応して一端側が分岐されたアルカリ溶液還流ライン121aが設置されている。一方、アルカリ溶液還流ライン121aの他端は、再生塔

110の再生アルカリ溶液排出口111に接続されている。また、アルカリ溶液還流ライン121aには、導出ポンプ152が備えられている。

[0039] さらに、各分割槽130a、130bには、それぞれにバルブ173を備え、各分割槽130a、130bに対応して一端側が分岐されたアルカリ溶液還流ライン121bが設置されている。この分岐されたアルカリ溶液還流ライン121bの一端は、各分割槽130a、130bに貯留されたアルカリ溶液中の比較的下部に位置するように設置されていけばよく、例えば、図1に示すように、各分割槽130a、130bの底部に設けてもよい。一方、アルカリ溶液還流ライン121bの他端は、再生塔110のアルカリ溶液噴出口112に接続されている。また、アルカリ溶液還流ライン121bには、アルカリ溶液161を再生塔110に圧送する高圧送液ポンプ153が備えられている。

[0040] ここで、例えば、分割槽130bに対応するバルブ172、バルブ173を開き、分割槽130aに対応するバルブ172、バルブ173を閉じることで、再生塔110、アルカリ溶液還流ライン121a、分割槽130b、アルカリ溶液還流ライン121b、再生塔110の順にアルカリ溶液161を循環させるアルカリ溶液還流経路が形成される。なお、バルブ170、バルブ171、バルブ172およびバルブ173の開閉を切り替えることで、吸収塔100、アルカリ溶液還流ライン120a、分割槽130b、アルカリ溶液還流ライン120b、吸収塔100の順にアルカリ溶液160を循環させるアルカリ溶液還流経路を形成することもできる。

[0041] また、貯留槽130を構成する分割槽の数は限定されるものではないが、少なくとも2つあれば、例えば、吸収塔100、アルカリ溶液還流ライン120a、分割槽130a、アルカリ溶液還流ライン120b、吸収塔100の順にアルカリ溶液160を循環させるアルカリ溶液還流経路と、再生塔110、アルカリ溶液還流ライン121a、分割槽130b、アルカリ溶液還流ライン121b、再生塔110の順にアルカリ溶液161を循環させるアルカリ溶液還流経路とを同時に形成して、二酸化炭素の吸収ラインと二酸化炭素の回収ラインとを連続的に作動させることができる。

[0042] なお、導出ポンプ152、高圧送液ポンプ153、各バルブ172、173は、制御部140からの信号に基づいて作動し、アルカリ溶液還流経路に流れるアルカリ溶液161の流量などを調整している。

- [0043] また、再生塔110の上部には、二酸化炭素を吸収したアルカリ溶液161を循環させることで放散される二酸化炭素を外部に取り出すための二酸化炭素取出口113が設けられている。この二酸化炭素取出口113は、吸引ポンプ114を備えた二酸化炭素回収ライン115に接続されている。再生塔110で放散された二酸化炭素は、この二酸化炭素回収ライン115を介して、外部に設置された二酸化炭素回収手段(図示しない)によって回収される。
- [0044] なお、再生塔110は、フラッシングタンクで構成され、その内部は、大気圧を0とした相対圧力で -80 〜 -20 kPaの圧力に設定されている。また、アルカリ溶液161を再生塔110に圧送する高圧送液ポンプ153の吐出圧力は、大気圧を0とした相対圧力で 200 〜 500 kPaの圧力に設定されている。また、再生塔110は、アルカリ溶液の中にスチームを通す構造を備える放散塔で構成してもよい。
- [0045] また、第1の実施の形態で用いられるアルカリ溶液は、水100gあたりに 10 〜 28 gの炭酸ナトリウムを溶かして、重量濃度を 9 〜 22% に調整されたものが用いられる。ここで、炭酸ナトリウムの重量濃度を 9 〜 22% としたのは、重量濃度が 9% より小さい場合には、二酸化炭素の吸収が長時間つづかないためであり、重量濃度が 22% より大きい場合には、二酸化炭素の吸収速度が大きく低下するためである。
- [0046] また、吸収塔100、アルカリ溶液還流ライン120a、分割槽130a、アルカリ溶液還流ライン120b、吸収塔100の順にアルカリ溶液160を循環させるアルカリ溶液還流経路が形成された場合に、吸収塔100および分割槽130aにおけるアルカリ溶液160の温度は、 60 〜 75°C に設定されている。吸収塔100および分割槽130aにおけるアルカリ溶液160の温度は 60 〜 75°C であることが好ましいが、 60°C 以下の温度でも 40°C 以上であれば使用することができる。
- [0047] また、再生塔110、アルカリ溶液還流ライン121a、分割槽130b、アルカリ溶液還流ライン121b、再生塔110の順にアルカリ溶液161を循環させるアルカリ溶液還流経路が形成された場合に、再生塔110および分割槽130bにおけるアルカリ溶液161の温度は、 60 〜 75°C に設定されている。
- [0048] ここで、吸収塔100および分割槽130aにおけるアルカリ溶液160の温度を 60 〜 75°C の範囲を好ましい範囲とし、 60°C 以下の温度でも 40°C 以上であれば使用するこ

とができるとしたのは、炭酸ナトリウムを主な溶質とするアルカリ溶液160では、60℃未満では、二酸化炭素のアルカリ溶液160への吸収が遅くなることがあり、その吸収速度の低下が40℃より低くなると顕著になるからである。また、アルカリ溶液160の温度が75℃を超えるとアルカリ溶液160に吸収された二酸化炭素を放散し始めるからである。

[0049] また、再生塔110および分割槽130bにおけるアルカリ溶液161の温度を60〜75℃の範囲としたのは、炭酸ナトリウムを主な溶質とするアルカリ溶液161では、60℃未満では二酸化炭素の放出が遅くなることがあるからである。また、アルカリ溶液160の温度が75℃を超えるとアルカリ溶液161から多量の水分が消失するからである。

[0050] なお、アルカリ溶液160、161の加熱は、例えば、アルカリ溶液還流ライン120a、120b、121a、121bを発電用ボイラの排ガスの排熱などを利用して行うことができる。また、アルカリ溶液160、161の加熱方法は、これに限られるものではなく、例えば、分割槽130a、130b中に熱交換器を設け、発電用ボイラの排ガスの排熱などを利用して加熱してもよい。また、加熱源としてシステムの熱効率を考慮すると、発電用ボイラの排ガスの排熱などを利用することが好ましいが、ヒータなどを加熱源として利用してもよい。さらに、温度を最適値に調節するため、分割槽130a、130b中に冷却手段を設けてもよい。

[0051] また、図には示していないが、各分割槽130a、130bには、アルカリ溶液160、161の水素イオン指数pHを計測するペーハー計に、アルカリ溶液160、161を導くための計測用ラインの一端が設置されている。このペーハー計は、制御部140と電氣的に接続され、測定結果に基づく信号を制御部140に出力する。

[0052] 次に、二酸化炭素回収システム10の作用について説明する。

[0053] ここで、二酸化炭素回収システム10の稼動時には、分割槽130aおよび分割槽130bに、水100gあたりに10〜28gの炭酸ナトリウムを溶かして、重量濃度を9〜22%に調整されたアルカリ溶液が貯留されているものとして、二酸化炭素回収システム10の作用を説明する。また、二酸化炭素回収システム10の稼動時には、分割槽130aに対応するバルブ170、バルブ171を開き、分割槽130bに対応するバルブ170、バルブ171を閉じて、吸収塔100、アルカリ溶液還流ライン120a、分割槽130a、アル

カリ溶液還流ライン120b、吸収塔100の順にアルカリ溶液160を循環させるアルカリ溶液還流経路を形成している。

- [0054] 火力発電所や都市ごみ焼却場などから排出された排ガス103は、脱硫処理が施されないまま、ガスブロワ105によって排ガス導入口104から吸収塔100内に供給される。なお、吸収塔100内に供給される排ガス103の温度は、50〜120℃となっている。
- [0055] 吸収塔100内に排ガス103が供給されると、分割槽130aに収容されたアルカリ溶液160がアルカリ溶液還流ライン120bを介してアルカリ溶液導入口102に供給され、アルカリ溶液噴出部106から噴出される。アルカリ溶液噴出部106から噴出されるアルカリ溶液160の流量は、制御部140からの信号に基づいて制御される送液ポンプ150によって調整される。
- [0056] アルカリ溶液噴出部106から噴出されたアルカリ溶液160は、充填材107を伝わって流れ落ちながら、充填材107中を下方から上方に流れる排ガス103と気液接触し、排ガス103に含まれる二酸化炭素および硫黄酸化物を吸収する。そして、二酸化炭素および硫黄酸化物を吸収したアルカリ溶液160は、吸収塔100の底部に流れ落ちる。一方、一部の二酸化炭素は、吸収されないまま排ガス103中に残り、排気口108より大気に放出される。
- [0057] 充填材107を伝わって流れ落ちたアルカリ溶液160は、導出ポンプ151によってアルカリ溶液還流ライン120aに導かれ、貯留槽130を構成する1つの分割槽130aに供給される。
- [0058] さらに、分割槽130aに導かれたアルカリ溶液160は、送液ポンプ150によってアルカリ溶液還流ライン120bに導かれ、アルカリ溶液導入口102に供給される。
- [0059] 上記したように、吸収塔100、アルカリ溶液還流ライン120a、分割槽130a、アルカリ溶液還流ライン120b、吸収塔100の順にアルカリ溶液160を循環させることで、アルカリ溶液160に、排ガス103に含まれる二酸化炭素および硫黄酸化物を効率よく吸収させる。
- [0060] ここで、分割槽130aにおいて、還流しているアルカリ溶液160の一部は、計測用ライン(図示しない)を介してペーハー計に導かれる。そして、ペーハー計は、導かれた

アルカリ溶液160の水素イオン指数pHを検知し、その検知値に対応する信号を制御部140に出力する。

- [0061] 制御部140では、ペーハー計からの信号に基づき、分割槽130a内のアルカリ溶液160のpH値が8.5〜9.5の範囲にあるか否かを判定する。なお、排ガス103に含まれる二酸化炭素を吸収することによりアルカリ溶液160は、炭酸水素ナトリウムを含む水溶液となり、pH値が11以上であったものが低下する。
- [0062] 制御部140において、アルカリ溶液160のpH値が9.5よりも大きいと判定された場合には、分割槽130aに導かれたアルカリ溶液160は、再び、送液ポンプ150によってアルカリ溶液還流ライン120bに導かれ、アルカリ溶液導入口102に供給され、上記した還流動作を繰り返す。
- [0063] 一方、制御部140において、アルカリ溶液160のpH値が8.5〜9.5の範囲にあると判定された場合には、制御部140は、アルカリ溶液還流ライン120aに設けられた分割槽130aに対応するバルブ170およびアルカリ溶液還流ライン120bに設けられた分割槽130aに対応するバルブ171を閉じる制御を行うと同時に、アルカリ溶液還流ライン120aに設けられた分割槽130bに対応するバルブ170およびアルカリ溶液還流ライン120bに設けられた分割槽130bに対応するバルブ171を開く制御を行う。
- [0064] このようにバルブ170およびバルブ171の開閉を切り替えることで、吸収塔100、アルカリ溶液還流ライン120a、分割槽130b、アルカリ溶液還流ライン120b、吸収塔100の順にアルカリ溶液160を循環させるアルカリ溶液還流経路が形成される。そして、このアルカリ溶液還流経路を分割槽130bに貯留されたアルカリ溶液160が還流し、上記した二酸化炭素を吸収する還流動作を繰り返す。
- [0065] 続いて、制御部140は、分割槽130aに対応するバルブ172およびバルブ173を開き、再生塔110、アルカリ溶液還流ライン121a、分割槽130a、アルカリ溶液還流ライン121b、再生塔110の順にアルカリ溶液161を循環させるアルカリ溶液還流経路を形成する。なお、このアルカリ溶液161は、pH値が8.5〜9.5の範囲にあると判定された分割槽130aに貯留されたアルカリ溶液である。
- [0066] 分割槽130aに収容されたアルカリ溶液161は、高圧送液ポンプ153によってアルカリ溶液還流ライン121bを介して再生塔110のアルカリ溶液噴出口112に導かれる

。アルカリ溶液噴出口112に導かれたアルカリ溶液161は、高圧送液ポンプ153による吐出圧力を利用して、減圧状態の再生塔110内へ噴出され、二酸化炭素を放出する。アルカリ溶液噴出口112から噴出されるアルカリ溶液161の流量は、制御部140からの信号に基づいて制御される高圧送液ポンプ153によって調整される。

[0067] 再生塔110内へ噴出されたアルカリ溶液161は、導出ポンプ152によって、再生塔110の底部に設けられた再生アルカリ溶液排出口111からアルカリ溶液還流ライン121aを介して分割槽130aに導かれる。

[0068] ここで、再生塔110内に放出した二酸化炭素は、吸引ポンプ114によって吸引され、再生塔110の上部に設けられた二酸化炭素取出口113から二酸化炭素回収ライン115を介して二酸化炭素回収手段(図示しない)に導かれ回収される。

[0069] さらに、分割槽130aに導かれたアルカリ溶液161は、高圧送液ポンプ153によってアルカリ溶液還流ライン121bを介して再生塔110のアルカリ溶液噴出口112に導かれ、上記した還流動作を繰り返す。このように、再生塔110、アルカリ溶液還流ライン121a、分割槽130a、アルカリ溶液還流ライン121b、再生塔110の順にアルカリ溶液161を循環させることで、アルカリ溶液161から二酸化炭素を効率よく放出させることができる。

[0070] ここで、分割槽130aにおいて、還流しているアルカリ溶液161の一部は、計測用ライン(図示しない)を介してペーハー計に導かれる。そして、ペーハー計は、導かれたアルカリ溶液161の水素イオン指数pHを検知し、その検知値に対応する信号を制御部140に出力する。

[0071] 制御部140では、ペーハー計からの信号に基づき、分割槽130a内のアルカリ溶液160のpH値が11～12の範囲にあるか否かを判定する。なお、アルカリ溶液161から二酸化炭素を放出することにより、アルカリ溶液161のpH値は、二酸化炭素を吸収する前の当初のアルカリ溶液のpH値に近づく。

[0072] 制御部140において、アルカリ溶液161のpH値が11よりも小さいと判定された場合には、分割槽130aに導かれたアルカリ溶液161は、再び、高圧送液ポンプ153によってアルカリ溶液還流ライン121bを介して再生塔110のアルカリ溶液噴出口112に導かれ、上記した還流動作を繰り返す。

- [0073] 一方、制御部140において、アルカリ溶液161のpH値が11〜12の範囲にあると判定された場合には、制御部140は、アルカリ溶液還流ライン121aに設けられた導出ポンプ152およびアルカリ溶液還流ライン121bに設けられた高圧送液ポンプ153を停止させる制御を行う。さらに、アルカリ溶液還流ライン121aに設けられた分割槽130aに対応するバルブ172およびアルカリ溶液還流ライン121bに設けられた分割槽130aに対応するバルブ173を閉じる制御を行う。
- [0074] 続いて、制御部140は、上記した吸収塔100、アルカリ溶液還流ライン120a、分割槽130b、アルカリ溶液還流ライン120b、吸収塔100の順にアルカリ溶液160を循環させるアルカリ溶液還流経路の分割槽130bにおけるアルカリ溶液160のペーハー計からの水素イオン指数pHが、8.5〜9.5の範囲にあるか否かを判定する。
- [0075] 制御部140において、アルカリ溶液160のpH値が9.5よりも大きいと判定された場合には、分割槽130bに導かれたアルカリ溶液160は、再び、送液ポンプ150によってアルカリ溶液還流ライン120bに導かれ、アルカリ溶液導入口102に供給され、上記した還流動作を繰り返す。
- [0076] 一方、制御部140において、アルカリ溶液160のpH値が8.5〜9.5の範囲にあると判定された場合には、制御部140は、アルカリ溶液還流ライン120aに設けられた分割槽130bに対応するバルブ170およびアルカリ溶液還流ライン120bに設けられた分割槽130bに対応するバルブ171を閉じる制御を行うと同時に、アルカリ溶液還流ライン120aに設けられた分割槽130aに対応するバルブ170およびアルカリ溶液還流ライン120bに設けられた分割槽130aに対応するバルブ171を開く制御を行う。さらに、制御部140は、分割槽130bに対応するバルブ172およびバルブ173を開く制御を行う。
- [0077] このバルブの開閉の切り替え操作によって、分割槽130aに貯留された再生されたアルカリ溶液は、吸収塔100、アルカリ溶液還流ライン120a、分割槽130a、アルカリ溶液還流ライン120b、吸収塔100の順にアルカリ溶液160を循環させるアルカリ溶液還流経路に導かれ、再び、二酸化炭素および硫黄酸化物を吸収する動作を行う。一方、分割槽130bに貯留された二酸化炭素を吸収したアルカリ溶液は、再生塔110、アルカリ溶液還流ライン121a、分割槽130b、アルカリ溶液還流ライン121b、再

生塔110の順にアルカリ溶液161を循環させるアルカリ溶液還流経路に導かれ、再び、二酸化炭素を放出し、当初のアルカリ溶液に再生される。

[0078] ここで、アルカリ溶液160は、二酸化炭素を吸収する以外にも、排ガス103に含まれる硫黄酸化物も吸収し、アルカリ溶液160を長期に使用するとアルカリ溶液160中に亜硫酸イオンが蓄積する。この亜硫酸イオンの蓄積は、二酸化炭素の回収率を低下させるという観点から好ましくない。そこで、例えば、分割槽130aのアルカリ溶液160に含まれる亜硫酸イオンの濃度が重量濃度で0.5%に達した場合、分割槽130aに塩化カルシウムを添加して、亜硫酸イオンを亜硫酸カルシウムとして沈殿させ、分割槽130aから取り除く構成を設けることが好ましい。

[0079] なお、塩化カルシウムを添加する際のアルカリ溶液160に含まれる亜硫酸イオンの濃度は、重量濃度で0.5%のときに限られるものではなく、0.01〜1.0%の範囲のときでもよい。ここで、塩化カルシウムを添加する際のアルカリ溶液160に含まれる亜硫酸イオンの濃度の範囲を0.01〜1.0%としたのは、亜硫酸イオンの濃度が重量濃度で0.01%より小さい場合には、硫酸カルシウム(石膏)として回収し難いためであり、1.0%より大きい場合には、二酸化炭素の回収率が低下するためである。なお、塩化カルシウムの添加にり亜硫酸カルシウムだけでなく、炭酸水素カルシウムも沈殿する。

[0080] 亜硫酸イオンの濃度は、例えば、各分割槽130a、130bに設置されている計測用ライン(図示しない)から分岐されたラインを介して接続されたイオンクロマトグラフィなどのイオン濃度測定装置によって測定される。このイオン濃度測定装置は、制御部140と電氣的に接続され、亜硫酸イオンの濃度の測定情報は、制御部140に出力される。

[0081] また、亜硫酸イオンを亜硫酸カルシウムとして取り除いた分割槽130aには、新たなアルカリ溶液160が供給される。

[0082] 上記したように、第1の実施の形態の二酸化炭素回収システム10では、吸収塔100のアルカリ溶液排出口101から排出されるアルカリ溶液をアルカリ溶液導入口102に還流させ、二酸化炭素などを吸収するアルカリ溶液還流経路と、再生塔110の再生アルカリ溶液排出口111から排出される再生されたアルカリ溶液をアルカリ溶液噴

出口112に還流させ、二酸化炭素を放出させてアルカリ溶液を再生するアルカリ溶液還流経路とを別個に独立して設けることができる。これによって、それぞれのアルカリ溶液還流経路を流れるアルカリ溶液の流量を個々に設定することができ、二酸化炭素の吸収動作やアルカリ溶液の再生動作のそれぞれに適したアルカリ溶液の還流流量などの設定をすることができる。

[0083] また、第1の実施の形態の二酸化炭素回収システム10では、アルカリ溶液161を再生塔110で瞬時に加熱する必要がなく、しかも、アルカリ溶液161の流量を少なく絞り込んで再生塔110に複数回還流して、アルカリ溶液161を再生するため、大きな加熱装置や多くの熱量を必要としない。これによって、システムとしての熱効率を向上させることができる。

[0084] また、この二酸化炭素回収システム10では、大気汚染物質である硫黄酸化物をも回収することができる。さらに、二酸化炭素回収システム10では、過大なエネルギーを使わずに、火力発電所や都市ごみ焼却場などから排出される大量の二酸化炭素を回収することができるので、地球温暖化防止に寄与することができる。

[0085] (第2の実施の形態)

本発明の第2の実施の形態の二酸化炭素回収システムは、上述した第1の実施の形態の二酸化炭素回収システム10にアルカリ溶液として炭酸カリウム水溶液を用いたものである。したがって、第2の実施の形態の二酸化炭素回収システムの基本構成や動作は、第1の実施の形態の二酸化炭素回収システム10と同じであるので、図1を参照して第2の実施の形態の二酸化炭素回収システムを説明し、第1の実施の形態の二酸化炭素回収システム10における説明と重複する説明は省略する。

[0086] 第2の実施の形態の二酸化炭素回収システムで用いられるアルカリ溶液は、水100gあたりに10〜43gの炭酸カリウムを溶かして、重量濃度を9〜30%に調整されたものが用いられる。ここで、炭酸カリウムの重量濃度を9〜30%としたのは、重量濃度が9%より小さい場合には、二酸化炭素の吸収が長時間つづかないからであり、重量濃度が30%より大きい場合には、二酸化炭素の吸収速度が大きく低下するからである。

[0087] また、吸収塔100、アルカリ溶液還流ライン120a、分割槽130a、アルカリ溶液還流

ライン120b、吸収塔100の順にアルカリ溶液160を循環させるアルカリ溶液還流経路が形成された場合に、吸収塔100および分割槽130aにおけるアルカリ溶液160の温度は、55℃程度に設定されている。また、再生塔110、アルカリ溶液還流ライン121a、分割槽130b、アルカリ溶液還流ライン121b、再生塔110の順にアルカリ溶液161を循環させるアルカリ溶液還流経路が形成された場合に、再生塔110および分割槽130bにおけるアルカリ溶液161の温度は、100℃程度に設定されている。

[0088] ここで、吸収塔100および分割槽130aにおけるアルカリ溶液160の温度は、55℃程度(例えば、50〜60℃)に設定することもできるが、この温度範囲は、40℃〜75℃の広い範囲で設定することが可能である。ここで、吸収塔100および分割槽130aにおけるアルカリ溶液160の温度を、40℃〜75℃としたのは、40℃を下回ると、二酸化炭素のアルカリ溶液160への吸収が顕著に遅くなり、75℃を上回るとアルカリ溶液160から多量の水分が顕著に消失するためである。

[0089] また、再生塔110および分割槽130bにおけるアルカリ溶液161の温度を100℃程度(例えば、90〜110℃)に設定したのは、炭酸カリウムを主な溶質とするアルカリ溶液161では、100℃を大きく下回ると二酸化炭素の放出が遅く、100℃を大きく上回ると加圧状態でもアルカリ溶液161から水蒸気が多量に発生するからである。

[0090] また、吸収塔100、アルカリ溶液還流ライン120a、分割槽130a、アルカリ溶液還流ライン120b、吸収塔100の順にアルカリ溶液160を循環させ、二酸化炭素などを吸収するアルカリ溶液還流経路を流れるアルカリ溶液と、再生塔110、アルカリ溶液還流ライン121a、分割槽130b、アルカリ溶液還流ライン121b、再生塔110の順にアルカリ溶液161を循環させ、二酸化炭素を放出してアルカリ溶液を再生するアルカリ溶液還流経路を流れるアルカリ溶液とでは、所定の温度差が生じている。ここで、分割槽130aと分割槽130bとの間を断熱し、それぞれの分割槽に収容されているアルカリ溶液の温度を個々に調整するようにしてもよい。

[0091] アルカリ溶液として炭酸カリウム水溶液を用いた第2の実施の形態の二酸化炭素回収システムにおいても、第1の実施の形態の二酸化炭素回収システム10と同様の効果を得ることができる。つまり、吸収塔100のアルカリ溶液排出口101から排出されるアルカリ溶液をアルカリ溶液導入口102に還流させ、二酸化炭素などを吸収するア

ルカリ溶液還流経路と、再生塔110の再生アルカリ溶液排出口111から排出される再生されたアルカリ溶液をアルカリ溶液噴出口112に還流させ、二酸化炭素を放出させてアルカリ溶液を再生するアルカリ溶液還流経路とを別個に独立して設けることができる。これによって、それぞれのアルカリ溶液還流経路を流れるアルカリ溶液の流量を個々に設定することができ、二酸化炭素の吸収動作やアルカリ溶液の再生動作のそれぞれに適したアルカリ溶液の還流流量などの設定をすることができる。

[0092] さらに、本実施の形態では、従来の二酸化炭素の回収システムのように、アルカリ溶液が吸収塔と再生塔とに交互に流れ、その都度熱交換器を介して加熱または冷却されることがなく、所定の処理が終了するまで、例えば、二酸化炭素などを吸収するアルカリ溶液還流経路またはアルカリ溶液を再生するアルカリ溶液還流経路の同じアルカリ溶液還流経路を循環するので、個々のアルカリ溶液還流経路における温度管理が容易となる。なお、二酸化炭素などを吸収するアルカリ溶液還流経路からアルカリ溶液を再生するアルカリ溶液還流経路にアルカリ溶液の流路を切り替えるときには、アルカリ溶液を加熱する必要があるが、1つの加熱工程で実現することができるので、加熱工程と冷却工程を交互に繰り返す上記した従来の二酸化炭素の回収システムよりも、温度管理は容易となる。同様に、アルカリ溶液を再生するアルカリ溶液還流経路から二酸化炭素などを吸収するアルカリ溶液還流経路にアルカリ溶液の流路を切り替えるときには、アルカリ溶液を冷却する必要があるが、1つの冷却工程で実現することができるので、加熱工程と冷却工程を交互に繰り返す上記した従来の二酸化炭素の回収システムよりも、温度管理は容易となる。

[0093] また、本実施の形態の二酸化炭素回収システムでは、アルカリ溶液161を再生塔110で瞬時に加熱する必要がなく、しかも、アルカリ溶液161の流量を少なく絞り込んで再生塔110に複数回還流して、アルカリ溶液161を再生するため、大きな加熱装置や多くの熱量を必要としない。これによって、システムとしての熱効率を向上させることができる。

[0094] また、本実施の形態の二酸化炭素回収システムでは、大気汚染物質である硫黄酸化物をも回収することができる。さらに、二酸化炭素回収システムでは、過大なエネルギーを使わずに、火力発電所や都市ごみ焼却場などから排出される大量の二酸化炭

素を回収することができるので、地球温暖化防止に寄与することができる。

[0095] (第3の実施の形態)

本発明の第3の実施の形態の二酸化炭素回収システムは、上述した第1の実施の形態の二酸化炭素回収システム10にアルカリ溶液としてアミン水溶液を用いたものである。したがって、第3の実施の形態の二酸化炭素回収システムの基本構成や動作は、第1の実施の形態の二酸化炭素回収システム10と同じであるので、図1を参照して第3の実施の形態の二酸化炭素回収システムを説明し、第1の実施の形態の二酸化炭素回収システム10における説明と重複する説明は省略する。

[0096] 第3の実施の形態の二酸化炭素回収システムで用いられるアルカリ溶液は、水100g当たり10〜43gのアミン化合物を溶かして、重量濃度を9〜30%に調整されたものが用いられる。ここで用いられるアミン化合物として、モノエタノールアミン(MEA)や2アミノ2メチル1プロパノール(AMP)などが挙げられる。

[0097] ここで、アミン化合物の重量濃度を9〜30%としたのは、重量濃度が9%より小さい場合には、二酸化炭素の吸収が長時間つづかないためであり、重量濃度が30%より大きい場合には、二酸化炭素の吸収速度が大きく低下するからである。

[0098] また、吸収塔100、アルカリ溶液還流ライン120a、分割槽130a、アルカリ溶液還流ライン120b、吸収塔100の順にアルカリ溶液160を循環させるアルカリ溶液還流経路が形成された場合に、吸収塔100および分割槽130aにおけるアルカリ溶液160の温度は、55℃程度に設定されている。また、再生塔110、アルカリ溶液還流ライン121a、分割槽130b、アルカリ溶液還流ライン121b、再生塔110の順にアルカリ溶液161を循環させるアルカリ溶液還流経路が形成された場合に、再生塔110および分割槽130bにおけるアルカリ溶液161の温度は、120℃程度に設定されている。

[0099] ここで、吸収塔100および分割槽130aにおけるアルカリ溶液160の温度は、55℃程度(例えば、50〜60℃)に設定することもできるが、この温度範囲は、40℃〜75℃の広い範囲で設定することが可能である。ここで、吸収塔100および分割槽130aにおけるアルカリ溶液160の温度を、40℃〜75℃としたのは、40℃を下回ると、二酸化炭素のアルカリ溶液160への吸収が顕著に遅くなり、75℃を上回るとアルカリ溶液160から多量の水分およびアミン化合物が顕著に消失するためである。

- [0100] また、再生塔110および分割槽130bにおけるアルカリ溶液161の温度を120℃程度（例えば、110～130℃）に設定したのは、アミン化合物を主な溶質とするアルカリ溶液161では、120℃を大きく下回ると二酸化炭素の放出が遅く、120℃を大きく上回ると加圧状態でもアルカリ溶液161から水蒸気が多量に発生するからである。
- [0101] また、吸収塔100、アルカリ溶液還流ライン120a、分割槽130a、アルカリ溶液還流ライン120b、吸収塔100の順にアルカリ溶液160を循環させ、二酸化炭素などを吸収するアルカリ溶液還流経路を流れるアルカリ溶液と、再生塔110、アルカリ溶液還流ライン121a、分割槽130b、アルカリ溶液還流ライン121b、再生塔110の順にアルカリ溶液161を循環させ、二酸化炭素を放出してアルカリ溶液を再生するアルカリ溶液還流経路を流れるアルカリ溶液とは、所定の温度差が生じている。
- [0102] ここで、分割槽130aと分割槽130bとの間を断熱し、それぞれの分割槽に收容されているアルカリ溶液の温度を個々に調整するようにしてもよい。
- [0103] アルカリ溶液の主な溶質としてアミン化合物を用いた第3の実施の形態の二酸化炭素回収システムにおいても、第1の実施の形態の二酸化炭素回収システム10と同様の効果を得ることができる。つまり、吸収塔100のアルカリ溶液排出口101から排出されるアルカリ溶液をアルカリ溶液導入口102に還流させ、二酸化炭素などを吸収するアルカリ溶液還流経路と、再生塔110の再生アルカリ溶液排出口111から排出される再生されたアルカリ溶液をアルカリ溶液噴出口112に還流させ、二酸化炭素を放出させてアルカリ溶液を再生するアルカリ溶液還流経路とを別個に独立して設けることができる。これによって、それぞれのアルカリ溶液還流経路を流れるアルカリ溶液の流量を個々に設定することができ、二酸化炭素の吸収動作やアルカリ溶液の再生動作のそれぞれに適したアルカリ溶液の還流流量などの設定をすることができる。
- [0104] さらに、本実施の形態では、従来の二酸化炭素の回収システムのように、アルカリ溶液が吸収塔と再生塔とに交互に流れ、その都度熱交換器を介して加熱または冷却されることがなく、所定の処理が終了するまで、例えば、二酸化炭素などを吸収するアルカリ溶液還流経路またはアルカリ溶液を再生するアルカリ溶液還流経路の同じアルカリ溶液還流経路を循環するので、個々のアルカリ溶液還流経路における温度管理が容易となる。なお、二酸化炭素などを吸収するアルカリ溶液還流経路からアル

カリ溶液を再生するアルカリ溶液還流経路にアルカリ溶液の流路を切り替えるときには、アルカリ溶液を加熱する必要があるが、1つの加熱工程で実現することができるので、加熱工程と冷却工程を交互に繰り返す上記した従来の二酸化炭素の回収システムよりも、温度管理は容易となる。同様に、アルカリ溶液を再生するアルカリ溶液還流経路から二酸化炭素などを吸収するアルカリ溶液還流経路にアルカリ溶液の流路を切り替えるときには、アルカリ溶液を冷却する必要があるが、1つの冷却工程で実現することができるので、加熱工程と冷却工程を交互に繰り返す上記した従来の二酸化炭素の回収システムよりも、温度管理は容易となる。

[0105] また、本実施の形態の二酸化炭素回収システムでは、アルカリ溶液161を再生塔110で瞬時に加熱する必要がなく、しかも、アルカリ溶液161の流量を少なく絞り込んで再生塔110に複数回還流して、アルカリ溶液161を再生するため、大きな加熱装置や多くの熱量を必要としない。これによって、システムとしての熱効率を向上させることができる。

[0106] さらに、二酸化炭素回収システムでは、過大なエネルギーを使わずに、火力発電所や都市ごみ焼却場などから排出される大量の二酸化炭素を回収することができるので、地球温暖化防止に寄与することができる。

[0107] (第4の実施の形態)

図2は、本発明の第4の実施の形態の二酸化炭素回収システム200の概要を示したものである。

[0108] 本発明の第4の実施の形態の二酸化炭素回収システム200は、主として吸収塔210、捕集槽211、制御部212から構成されている。なお、図2において、制御部212は、後述する各ポンプ、各バルブ、水素イオン指数測定器として機能するペーハー計と電氣的に接続されているが、図の明記のため接続線を省略する。

[0109] 吸収塔210の下部には、火力発電所や都市ごみ焼却場などから排出された二酸化炭素を含む排ガス234を吸収塔210内に導くための排ガス供給部235が設けられている。また、吸収塔210の内部には、排ガス供給部235から導入された排ガス234から二酸化炭素を吸収する吸収部220が設けられている。さらに、吸収塔210の上部には、吸収部220を通過することで、二酸化炭素が吸収された排ガス234を大気

中に排気するための排気口237が設けられている。

- [0110] 吸収部220には、捕集槽211からポンプ243bによって供給されるアルカリ溶液236を噴出するアルカリ溶液噴出部221と、アルカリ溶液噴出部221から噴出されたアルカリ溶液236と吸収塔210に導入された排ガス234とを主として気液接触させる充填材222と、充填材222から落下する、アルカリ溶液236に排ガス中の二酸化炭素が吸収されて生成された反応生成物である不溶性化合物を含むアルカリ溶液236を貯留するアルカリ溶液貯留部223とが設置されている。
- [0111] アルカリ溶液噴出部221から噴出されるアルカリ溶液236は、均一に噴出されることが好ましく、例えば、アルカリ溶液噴出部221に、所定の噴霧粒径および噴霧パターンが得られる噴霧ノズルなどを用いてもよい。
- [0112] ここで、充填材222は、例えば、多孔構造、ハニカム構造などを有するもので構成され、吸収部220を通過するアルカリ溶液236をかく乱する作用を有するものであればよい。また、吸収部220において、排ガス234とアルカリ溶液236との気液接触を効率よく行える構造ならば、充填材222を設置することなく構成してもよい。
- [0113] また、アルカリ溶液貯留部223は、ポンプ243aを備え、アルカリ溶液還流ラインとして機能する循環用配管244aを介して捕集槽211と接続されている。ポンプ243aは、制御部212と電氣的に接続され、制御部212からの信号に基づいて、アルカリ溶液貯留部223から捕集槽211に供給するアルカリ溶液236の流量を調整する。
- [0114] 捕集槽211は、アルカリ溶液貯留部223からのアルカリ溶液236が供給される複数に分割された分割槽240、241、242から構成される。アルカリ溶液貯留部223に一端が接続された循環用配管244aの他端は、分割槽240、241、242に対応して複数に分岐され、各分割槽240、241、242内に設置される。また、分岐された循環用配管244aには、バルブ245が備えられている。バルブ245は、制御部212と電氣的に接続され、制御部212からの信号に基づいて、各分割槽240、241、242に対するアルカリ溶液236の供給の切替えを行う。
- [0115] また、各分割槽240、241、242には、バルブ245を備え、各分割槽240、241、242に対応して一端が分岐され、アルカリ溶液還流ラインとして機能する循環用配管244bが設置されている。この分岐された循環用配管244bの一端は、各分割槽240、

241、242の内部の比較的上部に位置するように設置されている。これによって、各分割槽240、241、242からアルカリ溶液236を循環させる場合に、各分割槽240、241、242の底部に沈殿する不溶性化合物を吸い上げることを防止することができる。

- [0116] また、循環用配管244bの他端は、アルカリ溶液噴出部221に接続されている。また、循環用配管244bには、ポンプ243bが備えられ、ポンプ243bは、制御部212と電氣的に接続され、制御部212からの信号に基づいて、各分割槽240、241、242からアルカリ溶液噴出部221に供給するアルカリ溶液236の流量を調整する。
- [0117] また、各分割槽240、241、242には、アルカリ溶液補給部246から供給されるアルカリ溶液236を導くためのポンプ248を備えたアルカリ溶液注入配管247が設置されている。ポンプ248は、制御部212と電氣的に接続され、制御部212からの信号に基づいて、各分割槽240、241、242に供給するアルカリ溶液の流量を調整する。また、各アルカリ溶液注入配管247には、バルブ245が備えられ、バルブ245は、制御部212と電氣的に接続され、制御部212からの信号に基づいて、各分割槽240、241、242に供給するアルカリ溶液236の流量の調整を行う。
- [0118] さらに、各分割槽240、241、242には、アルカリ溶液236の水素イオン指数pHを計測するペーハー計249に、アルカリ溶液236を導くための計測用配管249aが設置され、各計測用配管249aには、バルブ245が備えられている。このペーハー計249は、制御部212と電氣的に接続され、測定結果に基づく信号を制御部212に出力する。
- [0119] アルカリ溶液236は、アルカリ物質である炭酸ナトリウムあるいは水酸化ナトリウムを水に溶かしたものである。アルカリ物質として炭酸ナトリウムを用いる場合、水100g当りに10〜28gの炭酸ナトリウムを溶かして重量濃度を9〜22%に調整する。ここで、炭酸ナトリウムの重量濃度を9〜22%としたのは、重量濃度が9%より小さい場合には、二酸化炭素の吸収が長時間つづかず、不溶性化合物の炭酸水素ナトリウムが析出しないためであり、重量濃度が22%より大きい場合には、二酸化炭素の吸収速度が大きく低下するからである。
- [0120] その炭酸ナトリウムは、例えば、石炭灰、都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰、バイ

オマス焼却灰などから採取した不純物入り炭酸ナトリウムでもよい。また、炭酸ナトリウムは、例えば、砂漠などのアルカリ成分を含む土壌から採取した不純物入り炭酸ナトリウムでもよい。さらに、炭酸ナトリウムは、例えば、アルカリ湖の湖水から天日塩田方式で採集した不純物入り炭酸ナトリウムでもよい。ただし、不純物の重量は、炭酸ナトリウムの重量濃度(9〜22%)に加味しない。

[0121] 化学当量40の水酸化ナトリウムをアルカリ物質として用いる場合、水100g当たり8〜21gの水酸化ナトリウムを溶かして、化学当量53の炭酸ナトリウムに換算した場合の重量濃度を9〜22%に調整する。その水酸化ナトリウムは、例えば、イオン交換膜による海水の淡水化で生じたものでもよい。

[0122] 炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合物をアルカリ物質として用いる場合、炭酸ナトリウムに換算した場合の重量濃度を9〜22%に調整する。

[0123] 吸収塔210の中では、アルカリ溶液236の温度は、60〜75℃であることが好ましいが、60℃以下の温度でも40℃以上であれば使用することができる。ここで、吸収塔210におけるアルカリ溶液236の温度を60〜75℃の範囲を好ましい範囲とし、60℃以下の温度でも40℃以上であれば使用できるとしたのは、60℃未満では、二酸化炭素のアルカリ溶液236への吸収が遅くなることがあり、その吸収速度の低下が40℃より低くなると顕著になるからである。また、アルカリ溶液236の温度が75℃を超えるとアルカリ溶液236に溶解している炭酸水素ナトリウムあるいは析出した炭酸水素ナトリウムが二酸化炭素を放出し始めるからである。

[0124] また、捕集槽211の中では、アルカリ溶液236の温度は、60〜75℃であることが好ましいが、60℃以下の温度でも40℃以上であれば使用することができる。ここで、捕集槽211におけるアルカリ溶液236の温度を60〜75℃の範囲を好ましい範囲とし、60℃以下の温度でも40℃以上であれば使用できるとしたのは、40℃より低くなるとアルカリ溶液236中の炭酸水素ナトリウムが捕集槽211の壁面に貼りつくように析出するためである。また、アルカリ溶液236の温度が75℃を超えるとアルカリ溶液236に溶解している炭酸水素ナトリウムあるいは析出した炭酸水素ナトリウムが二酸化炭素を放出し始めるからである。

[0125] なお、アルカリ溶液236の加熱は、例えば、循環用配管244aや循環用配管244b

を発電用のボイラの排ガスの排熱などを利用して加熱することで行うことができる。なお、アルカリ溶液236の加熱方法は、これに限られるものではなく、例えば、捕集槽211中に熱交換器を設け、発電用のボイラの排ガスの排熱などを利用して加熱してもよい。また、加熱源としてシステムの熱効率を考慮すると、発電用のボイラの排ガスの排熱などを利用することが好ましいが、ヒータなどを加熱源として利用してもよい。

[0126] 次に、二酸化炭素回収システム200の作用について説明する。

[0127] 火力発電所や都市ごみ焼却場などから排出された排ガス234は、脱硫処理が施されないまま、排ガス供給部235から吸収塔210内に供給される。吸収塔210内に排ガス234が供給されると、捕集槽211に収容されたアルカリ溶液236がアルカリ溶液噴出部221から噴出される。アルカリ溶液噴出部221から噴出されるアルカリ溶液236の流量は、制御部212からの信号に基づいて制御されるポンプ243bによって調整される。

[0128] アルカリ溶液噴出部221から噴出されたアルカリ溶液236は、充填材222を伝わって流れ落ちながら、充填材222中を下方から上方に流れる排ガス234と気液接触し、排ガス234に含まれる二酸化炭素および硫黄酸化物を吸収する。そして、二酸化炭素を吸収し、排ガス中の二酸化炭素が吸収されて生成された反応生成物である不溶性化合物(炭酸水素ナトリウム)を含んだアルカリ溶液236は、アルカリ溶液貯留部223に流れ落ち貯留される。また、一部の二酸化炭素は吸収されないまま排気口237より大気に放出される。

[0129] アルカリ溶液貯留部223に貯留された不溶性化合物を含んだアルカリ溶液236は、ポンプ243aによって循環用配管244aに導かれ、捕集槽211を構成する1つの分割槽240に供給される。この時には、アルカリ溶液236が供給された分割槽240に対応するバルブ245以外のバルブ245は閉じられている。

[0130] 分割槽240に不溶性化合物を含んだアルカリ溶液236が供給されると、不溶性化合物は、比重がアルカリ溶液よりも大きいため、不溶性化合物は捕集槽の下部に沈殿する。

[0131] そして、分割槽240に設置されている計測用配管249aのバルブ245が開き、アルカリ溶液236の一部がペーハー計249に導かれる。ペーハー計249は、導かれたア

ルカリ溶液236の水素イオン指数pHを検知し、その検知値に対応する信号を制御部212に出力する。

- [0132] 制御部212では、ペーハー計249からの信号に基づき、分割槽240内のアルカリ溶液236のpH値が8～10の範囲にあるか否かを判定する。なお、排ガス234に含まれる二酸化炭素を吸収することによりアルカリ溶液236は、炭酸水素ナトリウムを含む水溶液となり、pH値が11以上であったものが徐々に減少し、さらに9以下まで低下する。
- [0133] 制御部212において、アルカリ溶液236のpH値が8～10よりも大きいと判定された場合には、さらに、分割槽240に導かれ、不溶性化合物の生成に寄与しなかったアルカリ溶液236は、アルカリ溶液噴出部221に導かれ、アルカリ溶液噴出部221から噴出され、上記した動作を繰り返す。この際、循環用配管244bに備えられたバルブ245は、分割槽240に対応するもの以外は閉じられている。
- [0134] 一方、制御部212において、アルカリ溶液236のpH値が8～10の範囲にあると判定された場合には、制御部212は、分割槽240に対応する循環用配管244aに設けられたバルブ245を閉じる制御を行う。そして、分割槽240の底部に捕集された不溶性化合物の炭酸水素ナトリウムは、分割槽240の外部に取り出される。不溶性化合物が取り出された後、制御部212は、分割槽240に対応するアルカリ溶液補給部246のバルブ245を開く制御およびポンプ248を作動させる制御を行う。そして、分割槽240にはアルカリ溶液236が補給される。
- [0135] 分割槽240に貯留されるアルカリ溶液236のpH値が8～10程度まで低下した際には、アルカリ溶液236を貯留する分割槽を分割槽241に切替え、上述した分割槽240を使用した場合と同様の動作が行われる。この場合には、分割槽241に対応するバルブ245が開かれる。さらに、分割槽241に貯留されるアルカリ溶液236のpH値が8～10程度まで低下した際には、アルカリ溶液236を貯留する分割槽を分割槽242に切替え、上述した分割槽240を使用した場合と同様の動作が行われる。
- [0136] ここで、アルカリ溶液236を長期に使用すると亜硫酸イオンが蓄積する。例えば、分割槽240のアルカリ溶液236に含まれる亜硫酸イオンの濃度が重量濃度で0.5%に達した場合、分割槽240には、塩化カルシウムが添加され、亜硫酸イオンが亜硫酸

カルシウムになって沈殿し、炭酸イオンが炭酸カルシウムになって沈殿する。残った水溶液は取り除かれ、新たなアルカリ溶液236がアルカリ溶液補給部246から供給される。

[0137] なお、亜硫酸イオンの濃度は、分割槽240に設置されている計測用配管249aから分岐された配管を介して接続されたイオンクロマトグラフィ(図示しない)などのイオン濃度測定装置によって測定される。また、イオン濃度測定装置は、制御部212と電気的に接続され、亜硫酸イオンの濃度の測定情報は、制御部212に出力される。

[0138] 上記したように、第4の実施の形態の二酸化炭素回収システム200では、二酸化炭素は不溶性化合物として回収され、アルカリ溶液236は補給されるものの、再生されないで、アルカリ溶液236を再生するための熱エネルギーが不要となり、システムとしての熱効率を向上させることができる。しかも、大気汚染物質である硫黄酸化物をも回収することができる。

[0139] また、本実施の形態では、過大なエネルギーを使わずに、火力発電所や都市ごみ焼却場などから排出される大量の二酸化炭素を回収することができるので、地球温暖化防止に寄与することができる。また、炭酸ナトリウム以外にも、低廉な不純物入り炭酸ナトリウムを用いて、二酸化炭素を付加価値のある炭酸水素ナトリウムとして固定することができる。

[0140] さらに、本実施の形態では、二酸化炭素を吸収するアルカリ溶液は、廃棄処分される石炭灰などを用いて容易に製造されるので、製造コストが安価で、アルカリ溶液236を量産しやすく、連続的に大量のアルカリ溶液236を供給することができる。また、アルカリ溶液236を製造するために用いられた石炭灰などは、アルカリ成分の大部分が除去されているため、その後埋立て処分され、雨水などに晒されてもアルカリ成分の溶出は非常に少なく、環境に与える影響は非常に少ない。

[0141] また、アルカリ湖の湖水などから製造された炭酸ナトリウムをアルカリ溶液236に用いる場合も、石炭灰などを用いた場合と同様に、製造コストが安価で、アルカリ溶液236を量産しやすく、連続的に大量のアルカリ溶液236を吸収塔などに供給することができる。また、炭酸ナトリウムは、本来自然界に存在するものであるもので、例えば、運搬中に漏洩しても環境に大きな影響を与えず、環境保全の観点から安全性を高め

ることができる。

[0142] さらに、アルカリ成分を含む土壌から溶出されたアルカリ成分をアルカリ溶液236に用いる場合も、石炭灰などを用いた場合と同様に、製造コストが安価で、アルカリ溶液236を量産しやすく、連続的に大量のアルカリ溶液236を吸収塔210などに供給することができる。また、土壌から農耕の阻害となるアルカリ成分が除去されるため、砂漠の緑化などに寄与することができる。

[0143] (第5の実施の形態)

図3は、本発明の第4の実施の形態の二酸化炭素回収システム200に、不溶性化合物260を加熱してアルカリ溶液236に再生させる再生塔213を付加した、第5の実施の形態の二酸化炭素回収システム201の概要図である。なお、第4の実施の形態の二酸化炭素回収システム200の構成と同一部分には同一符号を付して、重複する説明を省略する。

[0144] 再生塔213の上部には、アルカリ溶液236と二酸化炭素の反応性生物である不溶性化合物260の投入口261および二酸化炭素取出しライン262が設けられており、再生塔213の下部には、熱水が内部を循環し、再生塔213の内部の物質を加熱する熱水配管263が備えられている。ただし、再生塔213と循環用配管244a、244bとは連結されていない。また、再生塔213の底部には、アルカリ溶液補給部146と接続された、ポンプ267およびバルブ245を備えたアルカリ溶液供給配管265が接続されている。さらに、再生塔213の底部には、フィルタ266が設けられ、このフィルタ266は、不溶性化合物260が通過できない程度の目の粗さを有している。

[0145] また、図3に図示されていないが、各分割槽240、241、242の底部に堆積する不溶性化合物260を再生塔213に導くため、各分割槽240、241、242の底部と再生塔213との間には、例えば、ポンプおよびバルブが備えられた不溶性化合物供給配管が設置される。

[0146] 次に、二酸化炭素回収システム201の作用の一例について説明する。

[0147] ペーハー計249からの信号に基づき、制御部212において、アルカリ溶液236のpH値が8〜10の範囲にあると判定された場合には、捕集槽211の分割槽240から不溶性化合物供給配管(図示しない)を介して不溶性化合物260を含むアルカリ溶液2

36を再生塔213に供給する。このとき再生塔213の底部に設置されたアルカリ溶液供給配管265のバルブは開かれている。

[0148] そして、再生塔213に供給された不溶性化合物260を含むアルカリ溶液236は、再生塔213の底部のフィルタ266によって、アルカリ溶液236と不溶性化合物260とが分離され、フィルタ266を通過したアルカリ溶液236は、再度、アルカリ溶液補給部146によって分割槽240に戻される。この際、アルカリ溶液供給配管265に設けられたポンプ267を作動させてもよい。なお、再生塔213の内部は、大気圧よりも減圧された状態となっている。

[0149] そして、再生塔213内に少量のアルカリ溶液236が存在する状態で、アルカリ溶液供給配管265のバルブ245を閉じ、再生塔213への不溶性化合物260を含むアルカリ溶液236の供給を停止する。なお、ポンプ267が作動している場合には、ポンプ267も停止される。

[0150] 続いて、熱水配管263に熱水264が導かれる。例えば、アルカリ溶液236が炭酸ナトリウム水であり、不溶性化合物260が若干の水を含んだ炭酸水素ナトリウムである場合、熱水264の温度は70〜90℃に設定される。

[0151] 不溶性化合物260(若干の水を含んだ炭酸水素ナトリウム)は、熱水264によって減圧下で60℃以上になると二酸化炭素を放出し始め、二酸化炭素とアルカリ物質(炭酸ナトリウムと若干の水)とに分離される。再生したアルカリ物質は、所定量の水に溶け込んでアルカリ溶液236となり、アルカリ溶液供給配管265を介してアルカリ溶液補給部146に供給される。一方、再生塔213の中で放出された二酸化炭素は、二酸化炭素取出しライン262を介して捕集される。

[0152] 二酸化炭素回収システム201では、このようなアルカリ溶液236の再生と不溶性化合物260の析出とが繰り返し行われる。

[0153] また、各分割槽240、241、242から再生塔213への不溶性化合物260の供給は、上記した方法に限られるものではなく、例えば、次のような方法によっても不溶性化合物260を各分割槽240、241、242から再生塔213に導くことができる。この場合には、再生塔213の底部に設けられたフィルタ266は不要となる。

[0154] 各分割槽240、241、242の底部と再生塔213との間にポンプおよびバルブが備え

られた不溶性化合物供給配管(図示しない)を設ける。この不溶性化合物供給配管の所定の部分に、流れに対して表裏面を反転可能に設置されたフィルタ(図示しない)を設ける。また、フィルタが設置された位置よりも再生塔213側には、不溶性化合物供給配管から分岐されたバルブを備える戻り配管(図示しない)が備えられ、その戻り配管は分岐され各分割槽240、241、242に設置される。

- [0155] この場合において、ペーハー計249からの信号に基づき、制御部212において、アルカリ溶液236のpH値が8〜10の範囲にあると判定された場合には、捕集槽211の分割槽240から不溶性化合物供給配管を介して不溶性化合物260を含むアルカリ溶液236を再生塔213に供給する。
- [0156] 分割槽240の底部から再生塔213に不溶性化合物260を導く際、不溶性化合物260と共に、分割槽240に存在するアルカリ溶液236も不溶性化合物供給配管内に導かれる。不溶性化合物260を含むアルカリ溶液236を不溶性化合物供給配管内に設けられたフィルタを通過させることで、不溶性化合物260とアルカリ溶液236とを分離する。そして、このフィルタを通過したアルカリ溶液236は、再び戻り配管を介して分割槽240に戻される。なお、このときには、不溶性化合物供給配管における不溶性化合物供給配管の戻り配管の分岐部と再生塔213との間に設けられたバルブは閉じられている。
- [0157] 一方、フィルタに採取された不溶性化合物260は、例えば、戻り配管に設けられたバルブを閉鎖し、フィルタの向きを反転させ、分割槽240からのアルカリ溶液116をフィルタに流すことによって、そのアルカリ溶液236の流れと共に再生塔213に導かれる。
- [0158] なお、各分割槽240、241、242から不溶性化合物260を再生塔213に導く方法は、これに限るものではなく、不溶性化合物260を各分割槽240、241、242からすくい取り、それを再生塔213の上部に設けられた投入口261からに再生塔213に供給するなどの方法を採用することもできる。
- [0159] 上記したように、第5の実施の形態の二酸化炭素回収システム201では、第4の実施の形態の二酸化炭素回収システム200と同様に、排ガス中の二酸化炭素を吸収することに加え、不溶性化合物260を瞬時に加熱する発電用ボイラのスチームなどを

用いる必要がなく、廃熱を用いることができるので、システムとしての熱効率を向上させることができる。しかも、不溶性化合物260の析出と加熱を繰り返すことで、不溶性化合物260およびアルカリ溶液236の原料となるアルカリ物質を精製することができる。例えば、不純物入りの炭酸ナトリウムから純度の高い炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムを得ることができる。

[0160] (実施例)

図4には、アルカリ溶液による二酸化炭素回収率を測定した結果が示されている。

[0161] この測定では、アルカリ溶液として炭酸ナトリウム水および炭酸カリウム水を用い、温度60℃のアルカリ溶液に二酸化炭素を吹き込んで、アルカリ溶液による二酸化炭素吸収率を測定した。

[0162] その結果、重量濃度が33%の炭酸カリウム水の二酸化炭素回収率比を1とすると、重量濃度が9〜22%の炭酸ナトリウム水の二酸化炭素回収率比は1以上となることがわかった。

[0163] また、重量濃度が18%未満である炭酸カリウム水は、十分な二酸化炭素を吸収しても炭酸水素カリウムを析出しなかった。重量濃度が9%未満である炭酸ナトリウム水も炭酸水素ナトリウムを析出しなかったが、重量濃度が9%以上である炭酸ナトリウム水は、炭酸水素ナトリウムを析出した。

[0164] 本発明の実施の形態の二酸化炭素回収システムでは、アルカリ溶液236の溶質としてアルカリ物質である炭酸ナトリウムあるいは水酸化ナトリウムを用いる場合には、アルカリ溶液236におけるそれらのアルカリ物質の重量濃度が9〜22%に調整してある。なお、水酸化ナトリウムを用いる場合には、炭酸ナトリウム換算で9〜22%に調整してある。このため、高濃度の炭酸カリウム水を用いた場合に比べて、二酸化炭素の回収率を高めることができる。

[0165] また、不溶性化合物260(若干の水を含んだ炭酸水素ナトリウム)は、減圧下で60℃以上になると二酸化炭素を放出し始めるが、吸収塔210の内部では、アルカリ溶液236の温度を大気圧で60〜75℃に設定してあるため、アルカリ溶液236に溶解している炭酸水素ナトリウムあるいは析出した炭酸水素ナトリウムが二酸化炭素を放出することはない。換言すれば、吸収塔210の内部で一旦吸収された二酸化炭素は、

吸収塔210の排気口237から大気中に排出されることなく、効率のよい二酸化炭素の回収を行うことができる。

[0166] (その他の実施の形態)

図1〜図3を参照して、本発明のその他の実施の形態を説明する。

[0167] 本発明の二酸化炭素回収システムは、吸収塔と、捕集槽(または分割槽)とが別個に設置されているが、吸収塔の下部のアルカリ溶液貯留部と、捕集槽(または分割槽)を一体的に構成してもよい。この場合にも、上記した各二酸化炭素回収システムにおける作用および効果と同様の作用および効果を得ることができる。

産業上の利用可能性

[0168] 本発明に係る排ガス中の二酸化炭素の回収システムおよび回収方法は、火力発電所や都市ごみ焼却場などから排出される排ガス中に含まれる二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収システムなどにおいて使用することが可能である。したがって、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [1] 排ガス導入口、アルカリ溶液導入口、残り排ガス排出口およびアルカリ溶液排出口を備え、前記排ガス導入口から導入された排ガスと前記アルカリ溶液導入口から導入されたアルカリ溶液とを気液接触させて前記アルカリ溶液に前記排ガス中の二酸化炭素を吸収させる吸収装置と、
- アルカリ溶液噴出口、再生アルカリ溶液排出口および二酸化炭素取出口を備え、前記二酸化炭素を吸収したアルカリ溶液から二酸化炭素を放出させて前記アルカリ溶液を再生する再生装置と、
- 前記吸収装置のアルカリ溶液排出口から排出されるアルカリ溶液を前記アルカリ溶液導入口に還流させる第1のアルカリ溶液還流ラインと、
- 前記再生装置の再生アルカリ溶液排出口から排出される再生されたアルカリ溶液を前記アルカリ溶液噴出口に還流させる第2のアルカリ溶液還流ラインと、
- アルカリ溶液の還流ラインを切り替えることで、前記第1のアルカリ溶液還流ラインおよび前記第2のアルカリ溶液還流ラインのいずれかに介在可能な複数の分割槽から構成される貯留槽と
- を具備することを特徴とする排ガス中の二酸化炭素の回収システム。
- [2] 請求項1記載の排ガス中の二酸化炭素の回収システムにおいて、
- 前記アルカリ溶液の主な溶質が、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムまたはアミン化合物であることを特徴とする排ガス中の二酸化炭素の回収システム。
- [3] 吸収装置のアルカリ溶液排出口から排出される第1のアルカリ溶液を、貯留槽を構成する複数の分割槽のうちの第1の分割槽を介して前記吸収装置のアルカリ溶液導入口に還流させ、排ガスと前記第1のアルカリ溶液とを気液接触させて、前記第1のアルカリ溶液に前記排ガス中の二酸化炭素を繰り返し吸収させる第1の吸収工程と、
- 前記第1のアルカリ溶液の還流ラインを切り替え、前記第1の吸収工程において二酸化炭素を吸収した第1のアルカリ溶液を、再生装置のアルカリ溶液噴出口に導き、前記再生装置の再生アルカリ溶液排出口から排出される第1のアルカリ溶液を、前記第1の分割槽を介して前記アルカリ溶液噴出口に還流させ、二酸化炭素を前記再生装置内に繰り返し放出させて、前記第1のアルカリ溶液の二酸化炭素の吸収能力

を再生させる第1の再生工程と

を具備することを特徴とする排ガス中の二酸化炭素の回収方法。

[4] 請求項3記載の排ガス中の二酸化炭素の回収方法において、

前記第1の再生工程を施しているときに、前記貯留槽の第2の分割槽に貯留された第2のアルカリ溶液を、前記吸収装置のアルカリ溶液導入口に導き、前記吸収装置のアルカリ溶液排出口から排出される第2のアルカリ溶液を、前記第2の分割槽を介して前記アルカリ溶液導入口に還流させ、排ガスと前記第2のアルカリ溶液とを気液接触させて、前記第2のアルカリ溶液に前記排ガス中の二酸化炭素を繰り返し吸収させる第2の吸収工程をさらに具備することを特徴とする排ガス中の二酸化炭素の回収方法。

[5] 請求項4記載の排ガス中の二酸化炭素の回収方法において、

アルカリ溶液の還流ラインを切り替え、前記第2の吸収工程において二酸化炭素を吸収した前記第2のアルカリ溶液を、前記再生装置のアルカリ溶液噴出口に導き、前記再生装置の再生アルカリ溶液排出口から排出される前記第2のアルカリ溶液を、前記第2の分割槽を介して前記アルカリ溶液噴出口に還流させ、二酸化炭素を前記再生装置内に繰り返し放出させて、前記第2のアルカリ溶液の二酸化炭素の吸収能力を再生させる第2の再生工程と、

前記第2の再生工程における還流ラインの切り替えと同時に還流ラインを切り替え、前記第1の再生工程において再生された前記第1のアルカリ溶液を、前記吸収装置のアルカリ溶液導入口に導き、前記吸収装置のアルカリ溶液排出口から排出される第1のアルカリ溶液を、前記第1の分割槽を介して前記アルカリ溶液導入口に還流させ、排ガスと前記第1のアルカリ溶液とを気液接触させて、前記第1のアルカリ溶液に前記排ガス中の二酸化炭素を繰り返し吸収させる第3の吸収工程と

をさらに具備することを特徴とする排ガス中の二酸化炭素の回収方法。

[6] 排ガス導入口、アルカリ溶液導入口、残り排ガス排出口およびアルカリ溶液排出口を備え、導入された排ガスとアルカリ溶液とを気液接触させて該アルカリ溶液に該排ガス中の二酸化炭素を吸収させ、反応生成物である不溶性化合物を生成する二酸化炭素吸収塔と、

前記二酸化炭素吸収塔のアルカリ溶液排出口から排出されるアルカリ溶液を前記アルカリ溶液導入口に還流させるアルカリ溶液還流ラインと、

前記アルカリ溶液還流ライン内に介挿され、または前記アルカリ溶液還流ラインから分岐する配管で接続され、前記アルカリ溶液に含まれる不溶性化合物を捕集する捕集槽と

を具備することを特徴とする排ガス中の二酸化炭素の回収システム。

[7] 請求項6記載の排ガス中の二酸化炭素の回収システムにおいて、

前記アルカリ溶液が、炭酸ナトリウムを水に溶解して生成され、前記アルカリ溶液に溶解している前記炭酸ナトリウムの重量濃度が、9〜22%であることを特徴とする排ガス中の二酸化炭素の回収システム。

[8] 請求項6記載の排ガス中の二酸化炭素の回収システムにおいて、

前記不溶性化合物が供給され、前記不溶性化合物を加熱して二酸化炭素を放出させ、前記不溶性化合物から前記アルカリ溶液を構成するアルカリ物質を再生させる再生塔をさらに具備することを特徴とする排ガス中の二酸化炭素の回収システム。

[9] 排ガスとアルカリ溶液と気液接触させて、前記アルカリ溶液に前記排ガス中の二酸化炭素を吸収させ、反応生成物である不溶性化合物を生成する吸収工程と、

前記アルカリ溶液を排ガスに繰り返し気液接触させる循環工程と、

前記アルカリ溶液に含まれる不溶性化合物を捕集する捕集工程と

を具備することを特徴とする排ガス中の二酸化炭素の回収方法。

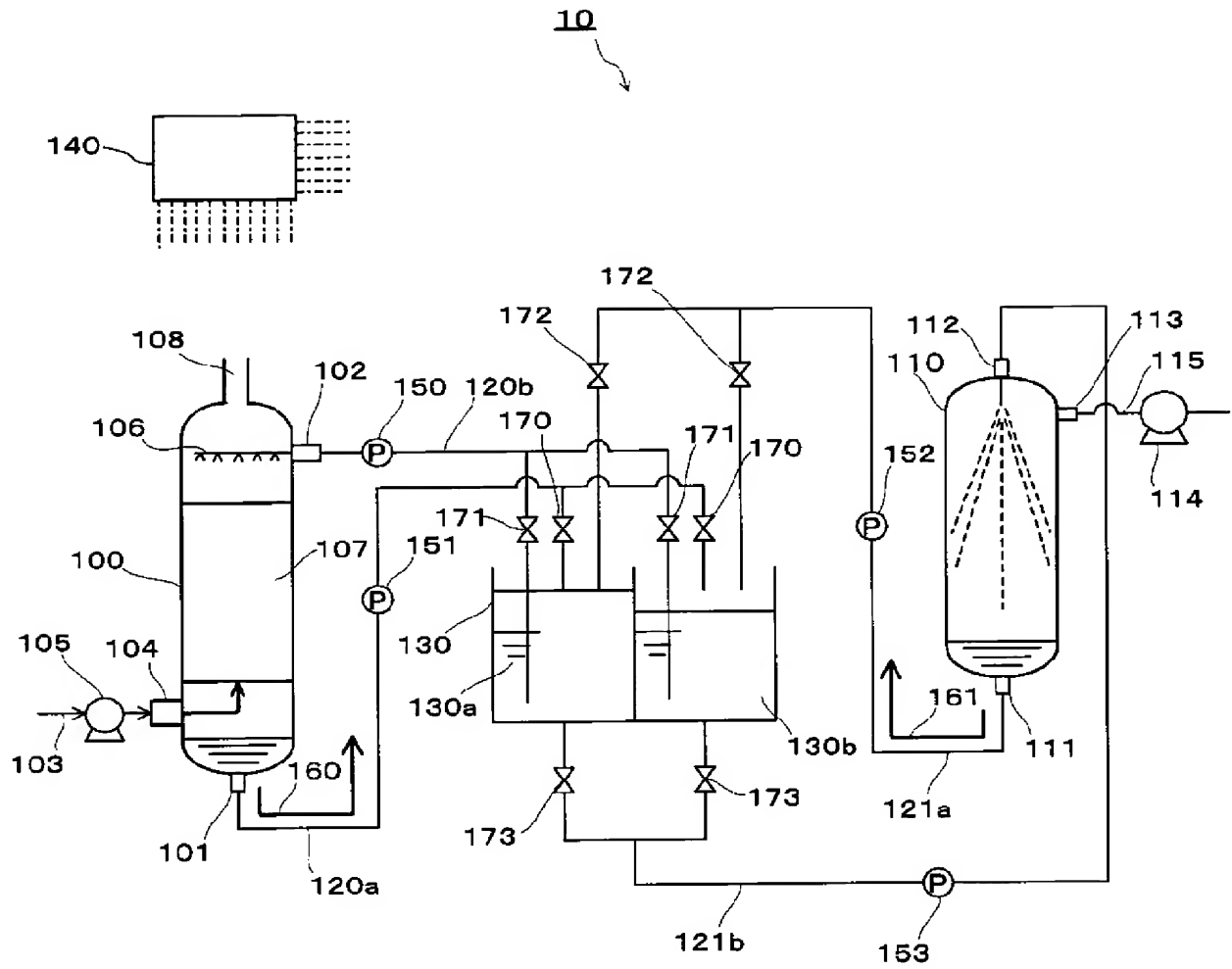
[10] 請求項9記載の排ガス中の二酸化炭素の回収方法において、

前記捕集工程において捕集された不溶性化合物を加熱して二酸化炭素を放出させ、前記不溶性化合物から前記アルカリ溶液を構成するアルカリ物質を再生させる再生工程をさらに具備することを特徴とする排ガス中の二酸化炭素の回収方法。

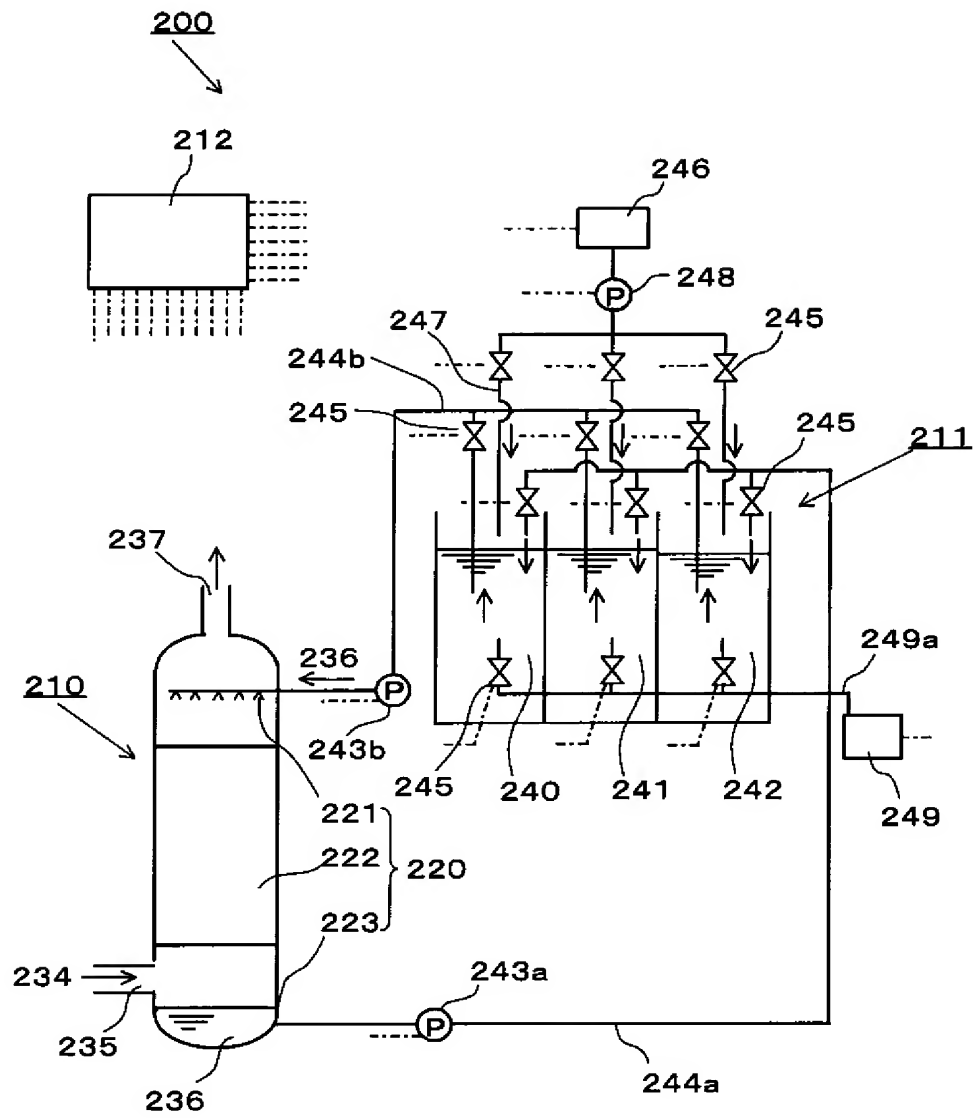
[11] 請求項10記載の排ガス中の二酸化炭素の回収方法において、

前記吸収工程、前記捕集工程、前記循環工程、および前記再生工程が順次に繰り返されることを特徴とする排ガス中の二酸化炭素の回収方法。

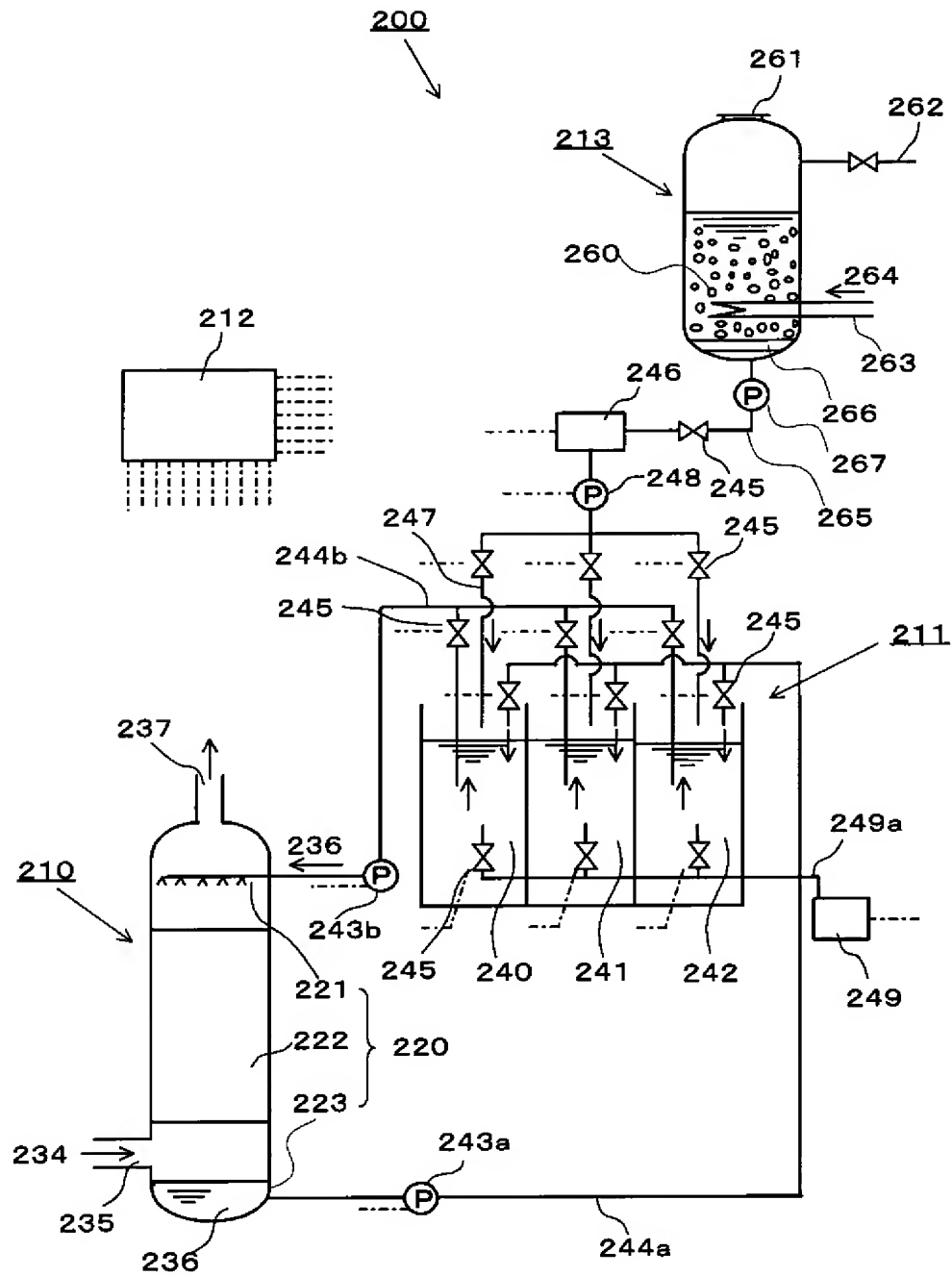
[図1]



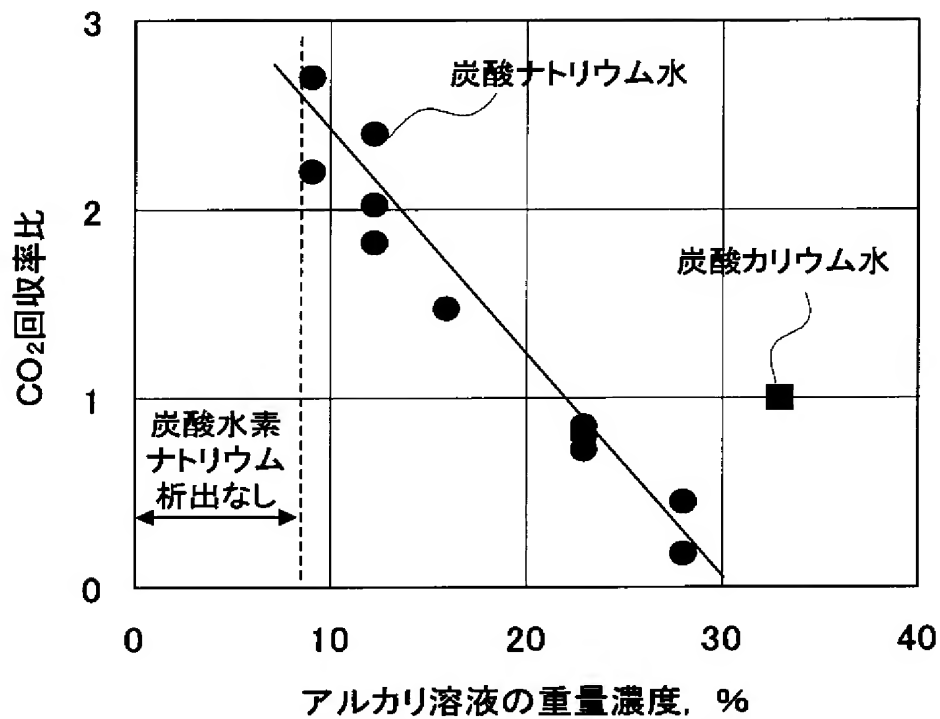
[図2]



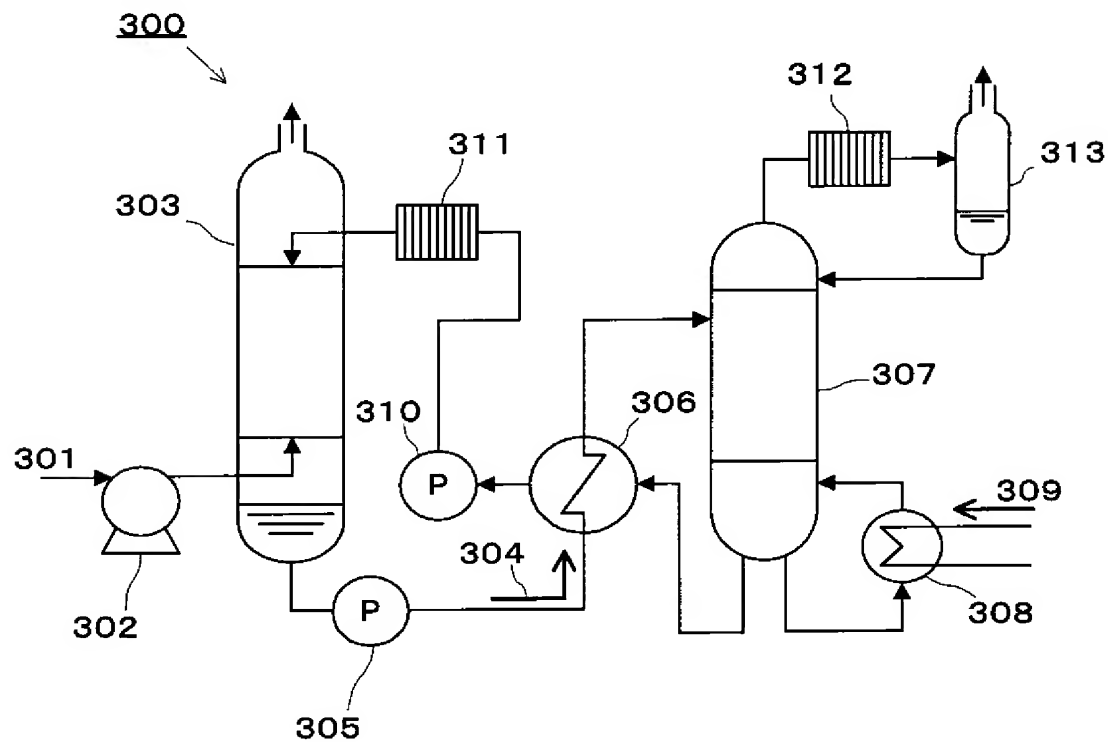
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B01D53/62, C01B31/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B01D53/62, 53/14-53/18, C01B31/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2005-8478 A (Toshiba Corp.), 13 January, 2005 (13.01.05), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	6-11
X	JP 55-97227 A (Exxon Research & Engineering Co.), 24 July, 1980 (24.07.80), Claims; page 5, upper left column, line 1 to page 6, line 5; Fig. 1 (particularly, Filters 16, 17) & US 4180548 A & US 4292286 A & EP 13151 A1 & DE 2966382 A & BE 884129 A & AU 5415979 A & BR 7908473 A & CA 1124487 A	6, 9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 May, 2005 (16.05.05)		Date of mailing of the international search report 07 June, 2005 (07.06.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001229

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-346816 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 02 December, 1992 (02.12.92), Full text (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001229

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The "special technical feature" of the invention according to claims 1 and 3 is a matter to provide "a plurality of divided tanks which can interpose into one of a first alkaline solution circulation line and a second alkaline solution circulation line". The "special technical feature" of the invention according to claims 6 and 9 is a matter to provide "a capturing tank (capturing step) for capturing insoluble compounds contained in an alkaline solution which is connected with a branch of an alkaline solution line". Further, the latter (the invention according to claims 6 and 9) does not comprises a step of regenerating an alkaline solution as an essential step, and a plurality (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001229

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

of divided tanks in the former (the invention according to claims 1 and 3) and the capturing tank (capturing step) in the latter do not necessarily have a common technical meaning. Accordingly, there is no technical relationship between these inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features, and therefore, these inventions are not so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01D53/62, C01B31/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01D53/62, 53/14-53/18, C01B31/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2005-8478 A (株式会社東芝) 2005. 01. 13, 全文、第 1-2 図 (ファミリーなし)	6-11
X	JP 55-97227 A (エクソ・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー) 1980. 07. 24, 特許請求の範囲、第 5 頁左上欄第 1 行-第 6 頁第 5 行、第 1 図 (特に、フィルタ 16, 17) & US 4180548 A & US 4292286 A & EP 13151 A1 & DE 2966382 A & BE 884129 A & AU 5415979 A & BR 7908473 A & CA 1124487 A	6, 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 05. 2005

国際調査報告の発送日

07. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 慶子

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

8014

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-346816 A (三菱重工業株式会社) 1992. 12. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-11

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1及び3に係る発明の「特別な技術的特徴」は「第1のアルカリ溶液還流ライン及び第2のアルカリ溶液還流ラインのいずれかに介在可能な複数の分割槽」を設ける点であり、請求の範囲6及び9に係る発明の「特別な技術的特徴」は「アルカリ溶液から分岐して接続される、アルカリ溶液中に含まれる不溶性化合物を捕集する捕集槽（捕集工程）」を設ける点である。しかも後者（請求の範囲6及び9に係る発明）は、アルカリ溶液の再生工程を必須としておらず、前者（請求の範囲1及び3に係る発明）の複数の分割槽と後者の捕集槽（捕集工程）とは、技術上の意義が共通しているとは必ずしも言えない。したがって、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。